

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 B41M 5/26	A1	(11) 国際公開番号 WO99/06220
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/03424		(43) 国際公開日 1999年2月11日(11.02.99)
(22) 国際出願日 1998年7月31日(31.07.98)		
(30) 優先権データ 特願平9/207553 特願平9/314796	1997年8月1日(01.08.97) 1997年11月17日(17.11.97)	JP JP
(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 株式会社 日立製作所(HITACHI LTD.)[JP/JP] 〒101-8010 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地 Tokyo, (JP) 日立マクセル株式会社(HITACHI MAXELL, LTD.)[JP/JP] 〒567-8567 大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 Osaka, (JP)		安藤圭吉(ANDO, Keikichi)[JP/JP] 〒180-0011 東京都武蔵野市八幡町4-2-7 Tokyo, (JP) 徳宿伸弘(TOKUSHUKU, Nobuhiro)[JP/JP] 〒244-0813 神奈川県横浜市戸塚区舞岡町1093-4-607 Kanagawa, (JP) 福井幸夫(FUKUI, Yukio)[JP/JP] 〒194-0013 東京都町田市原町田4-14-30-501 Tokyo, (JP) 萬 雄彦(YOROZU, Takehiko)[JP/JP] 〒302-0034 茨城県取手市戸頭277-1 エクセレント6 201号 Ibaraki, (JP) 田村礼仁(TAMURA, Reiji)[JP/JP] 〒302-0102 茨城県北相馬郡守谷町松前台4-2-1 Ibaraki, (JP) 碇 嘉博(IKARI, Yoshihiro)[JP/JP] 〒302-0034 茨城県取手市戸頭1-2-1-502 Ibaraki, (JP)
(72) 発明者: および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 廣常朱美(HIROSUNE, Akemi)[JP/JP] 〒189-0026 東京都東村山市多摩湖町3-6-1 Tokyo, (JP) 寺尾元康(TERAO, Motoyasu)[JP/JP] 〒190-0182 東京都西多摩郡日の出町平井2196-383 Tokyo, (JP) 宮本 真(MIYAMOTO, Makoto)[JP/JP] 〒198-0043 東京都青梅市千ヶ瀬町4-577-3-307 Tokyo, (JP) 宮内 順(MIYAUCHI, Yasushi)[JP/JP] 〒196-0021 東京都昭島市武蔵野2-9-30-104 Tokyo, (JP) 西田哲也(NISHIDA, Tetsuya)[JP/JP] 〒165-0032 東京都中野区鷺宮4-39-1 Tokyo, (JP)		(74) 代理人 弁理士 浅村 皓, 外(ASAMURA, Kiyoshi et al.) 〒100-0004 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手町ビル331 Tokyo, (JP)
(81) 指定国 CA, CN, JP, KR, US, VN, 欧州特許(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).		
		添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: INFORMATION RECORDING MEDIUM		
(54) 発明の名称 情報記録媒体		
(57) Abstract An information recording medium having recording, reproducing, and rewriting characteristics better than those of prior art media. The medium has a recording layer made of a material represented by the following formula: Ge _x Sb _y Te _z M _w wherein 0.13 ≤ x ≤ 0.22, 0.20 ≤ y ≤ 0.32, 0.53 ≤ z ≤ 0.60, 0 ≤ w ≤ 0.06, x + y + z = 1, and M is any one of Na, Mg, Al, P, S, Cl, L, Ca, Sc, Zn, Ga, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ru, Rh, Cd, In, Sn, I, Cs, Ba, La, Hf, Ta, Re, Os, Ir, Hg, Tl, Pb, Th, U, Ag, Cr, W, Mo, Pt, Co, Ni, Pd, Si, Au, Cu, V, Mn, Fe, Ti, and Bi.	<p>The diagram illustrates a cross-section of the information recording medium. It consists of several distinct layers labeled from top to bottom: 1' (top surface), 2', 3', 4', 5', 6', 7', 8 (the main recording layer), 6, 5, 4, 3, 2, and 1 (bottom surface). The layers are represented by different patterns and thicknesses, with the central layer 8 being the thickest and most prominent.</p>	

(57)要約

本発明の目的は、従来より良好な記録・再生・書き換え特性を保持することである。

記録層が、

Gex-w Sb, Te, M_w

を満たし、 $0.13 \leq x \leq 0.22$, $0.20 \leq y \leq 0.32$, $0.53 \leq z \leq 0.60$, $0 \leq w \leq 0.06$, $x + y + z = 1$ を満たす範囲にあり、かつ、Mが Na, Mg, Al, P, S, Cl, L, Ca, Sc, Zn, Ga, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ru, Rh, Cd, In, Sn, I, Cs, Ba, La, Hf, Ta, Re, Os, Ir, Hg, Tl, Pb, Th, U, Ag, Cr, W, Mo, Pt, Co, Ni, Pd, Si, Au, Cu, V, Mn, Fe, Ti, Bi のいずれか1つからなることにより、良好な記録・再生・書き換え特性を持つ。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL アルバニア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SI スロヴェニア
AM アルメニア	FR フランス	LR リベリア	SK スロヴァキア
AT オーストリア	GA ガボン	LS レント	SL シエラ・レオネ
AU オーストラリア	GB 英国	LT リトアニア	SN セネガル
AZ アゼルバイジャン	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SZ スウェーデン
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE グルジア	LV ラトヴィア	TD チャード
BB バルバドス	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴー
BE ベルギー	GM ガンビア	MD モルドバ	TJ タジキスタン
BF ブルガニア・ファソ	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BG ブルガリア	GW ギニア・ビサオ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BH ベナン	GR ギリシャ	共和国	TT トリニダッド・トバゴ
BR ブラジル	HR クロアチア	ML マリ	UA ウクライナ
BY ベラルーシ	HU ハンガリー	MN モンゴル	UG ウガンダ
CA カナダ	ID インドネシア	MR モーリタニア	US 米国
CF 中央アフリカ	IE アイルランド	MW マラウイ	UZ ウズベキスタン
CG コンゴ	IL イスラエル	MX メキシコ	VN ヴィエトナム
CH スイス	IN インド	NE ニジェール	YU ユーゴースラビア
CJ コートジボアール	IS アイスランド	NL オランダ	ZW ジンバブエ
CM カメルーン	IT イタリア	NO ノールウェー	
CN 中国	JP 日本	NZ ニュー・ジーランド	
CU キューバ	KE ケニア	PL ポーランド	
CY キプロス	KG キルギスタン	PT ポルトガル	
CZ チェコ	KP 北朝鮮	RO ルーマニア	
DE ドイツ	KR 韓国	RU ロシア	
DK デンマーク	KZ カザフスタン	SD スーダン	
EE エストニア	LC セントルシア	SE スウェーデン	
ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SG シンガポール	

明細書

情報記録媒体

5 技術分野

本発明は、光ディスクに用いられる情報記録媒体に関する。

背景技術

レーザ光を照射して薄膜（記録膜）に情報を記録する原理は種々知られているが、そのうちで膜材料の相転移（相変化とも呼ばれる）やフォトダークニングなど、レーザ光の照射による原子配列変化を利用するものは、薄膜の変形をほとんど伴わないため、2枚のディスク部材を直接貼り合わせて両面ディスク構造の情報記録媒体が得られるという長所を持つ。また、GeSbTe系等の記録膜では、情報の書き換えを行なうことができる利点がある。

しかし、この種の記録膜では、高密度化を行なうための、マークエッジ記録などを行うと消去特性が不十分であるために書き換えによるジッターの劣化や、
10⁴回を越える多数回の書き換えにより、記録膜の流動により記録膜膜厚が変化し、再生信号波形に歪みが生じる。記録膜の流動は、記録時のレーザ照射により、記録膜が流動し、保護層や中間層の熱膨張による変形により、記録膜が少しずつ押されて生じる。マークエッジ記録とは、記録マークのエッジ部分を信号の
20 “1”に、マーク間およびマーク内を信号の“0”に対応させた記録方式のこと

をいう。

例えば、文献1『T.Ohta et al. "Optical Data Storage" '89 Proc. SPIE, 1078, 27(1989)』には、記録膜を薄くして熱容量を下げ、且つ隣接する層との付着力の影響が大きくなるのを利用して記録膜の流動を防止する方法が開示されている。
25 また、文献2『廣常、寺尾、宮内、峯邑、伏見；第41応用物理学関係連合講演会予稿集 p 1000』には、記録膜に高融点の成分を添加して記録膜の流動を防止する方法が開示されている。これにより、記録膜の大きな流動は抑制できた。
しかし、さらに多数回の書き換えを繰り返すと、反射率レベルの変動が生じる。
また、マークエッジ記録におけるオーバーライトジッタ特性を良好にするため、

文献3『大久保、村畠、井出、岡田、岩永：第5回相変化記録研究会講演予稿集p98』には、透過光を増加したディスクが提案されている。このディスク構造は、PC基板/ZnS-SiO₂(250nm) / Ge_xSb_yTe_z(15nm) / ZnS-SiO₂(18nm) / Si(65nm)である。

5 また、本願の出願人は特開平8-329525号において、反射層を2層にすること、反射層の材料をA1とSiの組み合わせにすること、反射層の屈折率と消衰係数を規定したものを既に開示した。

また、公知とはなっていないが、本願の出願人は特願平8-328183号において、A1等を第1金属層および第2金属層の主成分とし、第2金属層のA1
10 等の含有量が記録膜に近い方に設けられた第1金属層のA1等の含有量よりも多くすることを開示している。

なお、本明細書では、結晶-非晶質間の相変化ばかりでなく、融解（液相への変化）と再結晶化、結晶状態-結晶状態間の相変化も含むものとして「相変化」という用語を使用する。

15 発明の開示

従来の情報記録用媒体はいずれも、マークエッジ記録を用いた高密度の書き換え可能な相転移型の情報記録用媒体として用いる場合、消去特性が不十分なために書き換えによるジッター上昇や、また、多数回書き換え時のジッター上昇、反射率レベルの変動が生じるという問題を有している。

20 そこで、この発明の目的は、書き換え、多数回の書き換えを行っても良好な記録・再生特性を保持し、従来よりジッター上昇が少なく、また反射率レベルの変動が少ない情報記録用媒体を提供することにある。

(1) 基板上に形成された、光の照射を受けて生じる原子配列変化によって情報を記録および/または再生する情報記録用薄膜を記録層として備え、かつ少なくとも1層の保護層を備え、かつ光入射側から保護層、記録層の順に積層され、その次に少なくとも1層の中間層を介して少なくとも1層の反射層が積層された構造を持ち、かつ前記記録層が、

Ge_x Sb_y Te_z M_w

を満たし、0.13≤x≤0.22, かつ0.20≤y≤0.32, かつ0.5

$3 \leq z \leq 0.60$, $w \leq 0.06$, $x + y + z = 1$ を満たす範囲にあり,

かつ, Mが

Na, Mg, Al, P, S, Cl, L, Ca, Sc, Zn, Ga, As, Se,
Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ru, Rh, Cd, In, Sn, I, Cs,
5 Ba, La, Hf, Ta, Re, Os, Ir, Hg, Ti, Pb, Th, U,
Ag, Cr, W, Mo, Pt, Co, Ni, Pd, Si, Au, Cu, V, Mn,
Fe, Ti, Biのいずれか1つからなることを特徴とする。

(2) (1) に記載の情報記録媒体において, 前記反射層が組成の異なる材料の第1反射層および第2反射層からなることを特徴とする。
10 (3) (1) に記載の情報記録媒体において, 前記反射層が屈折率または消衰係数の少なくとも一方が異なる材料の第1反射層および第2反射層からなることを特徴とする。

(4) (1) ~ (3) のいずれかに1つに記載の情報記録媒体において, 前記MがAg, Cr, W, Moからなる群から選ばれた少なくとも1元素であることを
15 特徴とする。

(5) (1) ~ (3) のいずれかに1つに記載の情報記録媒体において, 前記Mが, Pd、Pt, Coからなる群から選ばれた少なくとも1元素であることを特徴とする。

(6) (1) ~ (5) のいずれかに1つに記載の情報記録媒体において, 前記保
20 護層がZnSを70mo1%以上含む層よりなることを特徴とする。

(7) (1) ~ (5) のいずれかに1つに記載の情報記録媒体において, 前記保護層が少なくとも全原子数の90%以上が $(ZnS) - (SiO_2)$, $(ZnS) - (Al_2O_3)$, $(ZnS) - (Al_2O_3) - (SiO_2)$, $(ZnS) - (Ta_2O_5)$ のいずれか1つに近い組成, あるいはそれらの混合組成の層を有
25 することを特徴とする。

(8) (1) ~ (5) のいずれかに1つに記載の情報記録媒体において, 前記保護層がAl-Oを70mo1%以上含む材料よりなる層を有することを特徴とする。

(9) (1) ~ (5) のいずれかに1つに記載の情報記録媒体において, 前記保

護層が組成の異なる材料の2つの層からなることを特徴とする。

(10) (1)～(5)のいずれかに1つに記載の情報記録媒体において、前記保護層がZnSを70mo1%以上含む膜とAl-OまたはSi-Oを70mo1%以上含む膜の少なくとも2層よりなることを特徴とする。

5 (11) (1)～(5)のいずれかに1つに記載の情報記録媒体において、前記保護層がZnSを70mo1%以上含む膜と記録膜との間にAl-OまたはSi-Oの少なくとも1者を70mo1%以上含む膜を設けたことを特徴とする。

(12) (2)～(3)のいずれかに1つに記載の情報記録媒体において、前記第1反射層の全原子数の95%以上の成分がAl合金からなることを特徴とする。

10 (13) (2)～(3)のいずれかに1つに記載の情報記録媒体において、前記第2反射層の全原子数の95%以上の成分がAl合金からなることを特徴とする。

(14) (2)～(3)のいずれかに1つに記載の情報記録媒体において、前記第1反射層および第2反射層の両方がAlまたはAl合金を全原子の95%以上含み、第1反射層のAl以外の元素の含有量が前記第2反射層のAl以外の元素15の含有量より多いことを特徴とする。

(15) (2)～(3)のいずれかに1つに記載の情報記録媒体において、前記第1反射層の屈折率が前記第2反射層の屈折率より大きく、前記第1反射層の消衰係数が前記第2反射層の消衰係数より小さいことを特徴とする。

(16) (2)～(3)のいずれかに1つに記載の情報記録媒体において、前記20第1反射層の全原子数の80%以上の成分がSiからなることを特徴とする。

(17) (2)～(3)のいずれかに1つに記載の情報記録媒体において、前記第1反射層の全原子数の95%以上の成分がSiまたはSiと金属元素との混合物または化合物からなり、前記第2反射層の全原子数の95%以上の成分がAl合金からなることを特徴とする。

25 (18) (1)～(5)のいずれかに1つに記載の情報記録媒体において、前記中間層がZnSを70mo1%以上含む層よりなることを特徴とする。

(19) (1)～(5)のいずれかに1つに記載の情報記録媒体において、前記中間層の全原子数の90%以上が(ZnS)-(Al₂O₃), (ZnS)-(SiO₂), SiO₂, (Al₂O₃), (ZnS)-(Al₂O₃)-

(S i O₂) のいずれか 1 つに近い組成あるいはそれらの混合組成の層を有することを特徴とする。

(20) (1) ~ (5) のいずれかに 1 つに記載の情報記録媒体において、前記中間層が A 1 - O を 7 0 m o 1 % 以上含む材料よりなる層を有することを特徴と
5 する。

(21) (1) ~ (5) のいずれかに 1 つに記載の情報記録媒体において、前記中間層が組成の異なる材料の 2 つの層からなることを特徴とする。

(22) (1) ~ (5) のいずれかに 1 つに記載の情報記録媒体において、前記中間層が Z n S を 7 0 m o 1 % 以上含む膜と A 1 - O または S i - O の少なくと
10 も 1 者を 7 0 m o 1 % 以上含む膜の少なくとも 2 層よりなることを特徴とする。

(23) (1) ~ (5) のいずれかに 1 つに記載の情報記録媒体において、前記記録膜の膜厚が 1 0 n m 以上 3 0 n m 以下の範囲にあることを特徴とする。

(24) (1) ~ (5) のいずれかに 1 つに記載の情報記録媒体において、前記保護層の膜厚が 8 0 n m 以上 1 1 0 n m 以下の範囲にあることを特徴とする。

15 (25) (1) ~ (5) のいずれかに 1 つに記載の情報記録媒体において、前記中間層の膜厚が 1 0 n m 以上 3 0 n m 以下の範囲にあることを特徴とする。

(26) (1) ~ (5) のいずれかに 1 つに記載の情報記録媒体において、前記反射層の膜厚が 8 0 n m 以上 2 4 0 n m 以下の範囲にあることを特徴とする。

20 (27) (2) ~ (3) のいずれかに 1 つに記載の情報記録媒体において、前記第 1 反射層の膜厚が 4 0 n m 以上 1 2 0 n m 以下の範囲にあることを特徴とする。

(28) (2) ~ (3) のいずれかに 1 つに記載の情報記録媒体において、前記第 2 反射層の膜厚が 4 0 n m 以上 1 2 0 n m 以下の範囲にあることを特徴とする。

25 (29) 基板上に形成された、光の照射を受けて生じる原子配列変化によって情報を記録および／または再生する情報記録用薄膜を記録膜として備え、かつ反射層を備え、かつ記録および／または再生を行う波長を中心として + / - 5 0 n m 以下の波長範囲において結晶状態および／または非晶質状態の反射率変化が 5 % 以下である情報記録媒体であることを特徴とする。

(30) 基板上に形成された、光の照射を受けて生じる原子配列変化によって情報を記録および／または再生する情報記録用薄膜を記録膜として備え、かつ中間

層および反射層を備え、記録膜と中間層との界面で2つに分離した際、中間層側から中間層を通して光を入射した際の前記反射層の反射率が波長が記録および／または再生を行う波長を中心として $+/- 50 \text{ nm}$ 以下の波長範囲において反射率変化が5%以下である情報記録媒体であることを特徴とする。

- 5 (31) 基板上に形成された、光の照射を受けて生じる原子配列変化によって情報を記録および／または再生する情報記録用薄膜を記録膜として備え、かつ中間層および反射層を備え、記録膜と中間層との界面で2つに分離した際、かつ記録膜側から記録膜を通して光を入射した際の前記保護層の反射率が記録および／または再生を行う波長より 200 nm 短い波長から 100 nm 短い波長の範囲で極
10 小值を持つ情報記録媒体であることを特徴とする。

(32) 上記記録膜における、 x の範囲が $0.15 \leq x \leq 0.20$ であるとより好ましい。 y の範囲は $0.22 \leq y \leq 0.30$ であるとより好ましい。 z の範囲は $0.54 \leq z \leq 0.58$ であるとより好ましい。

- また、上記記録膜中の不純物元素が記録膜成分の5原子%以下が書き換え特性
15 の劣化を少なく出来、好ましい。2原子%以下であるとさらに好ましかった。

上記記録膜膜厚は 10 nm 以上、 30 nm 以下が好ましく、 13 nm 以上、 20 nm 以下であればより好ましい。

(33) 上記第1保護層の $(\text{ZnS}) - (\text{SiO}_2)$ における ZnS のmo1比は 70 mo1 \% 以上、 90 mo1 \% 以下が好ましい。

- 20 上記第1保護層は、 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ からなることを特徴とする。
 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ に代わる材料としては、 $\text{Si}-\text{N}$ 系材料、 $\text{Si}-\text{O}-\text{N}$ 系材料、 SiO_2 、 SiO 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 CeO_2 、 La_2O_3 、 In_2O_3 、 GeO 、 GeO_2 、 PbO 、 SnO 、 SnO_2 、
25 BeO 、 Bi_2O_3 、 TeO_2 、 WO_2 、 WO_3 、 Sc_2O_3 、 Ta_2O_5 、
 ZrO_2 、 Cu_2O 、 MgO などの酸化物、 TaN 、 AlN 、 BN 、
 Si_3N_4 、 GeN 、 $\text{Al}-\text{Si}-\text{N}$ 系材料(例えば AlSiN_2)などの窒化物、 ZnS 、 Sb_2S_3 、 CdS 、 In_2S_3 、 Ga_2S_3 、 GeS 、 SnS_2 、
 PbS 、 Bi_2S_3 などの硫化物、 SnSe_2 、 Sb_2Se_3 、 CdSe 、
 ZnSe 、 In_2Se_3 、 Ga_2Se_3 、 GeSe 、 GeSe_2 、 SnSe 、

PbSe, Bi₂Se₃などのセレン化物、CeF₃, MgF₂, CaF₂などの弗化物、あるいはSi, Ge, TiB₂, B, C, B, C, または、上記の材料に近い組成のものを用いてもよい。また、これらの混合材料の層やこれらの多重層でもよい。

- 5 上記第2保護層はAl₂O₃からなることを特徴とする。Al₂O₃に代わる材料としては、SiO₂またはAl₂O₃とSiO₂の混合物、が好ましい。SiO₂またはAl₂O₃が70原子%以上含まれていると、10万回書き換えによる反射率レベル低下が小さくを5%以下に抑制できた。90原子%以上含まれている際は3%以下に抑制できた。第2保護層3のAl₂O₃に代わる材料としては、次いで、Ta₂O₅、その次にZrO₂-Y₂O₃、が好ましい。また、第2保護層のAl₂O₃に代わりにCr₂O₃、CrO、などのCr-O系材料、Co₂O₃、CoO、などのCo-O系材料、あるいはこれらに近い組成の材料、あるいはこれらの混合材料を用いると保護層と記録膜の間の接着力が強くなり好ましい。またNi-O系材料、あるいはこれらの混合材料でもよい。
- 10 15 また、この他にGe-N, Si-N, Al-N系材料等窒化物を用いると、結晶化速度が大きくなり、高線速において消え残りが小さくなる効果があり好ましい。記録膜材料に窒素を添加して形成した場合も結晶化速度が大きくなつた。
- このように保護層が材料の異なる2つ以上の層からなる場合、作製行程数は増えるが、ノイズ上昇を防ぎ、かつ記録膜への保護層材料拡散を防止するという両
20 方の効果を合わせもつことができ好ましい。

第1保護層および第2保護層の組み合わせとしては、

- (ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀およびAl₂O₃は、書き換え時の反射率レベル変化が3%以下と小さく、好ましい。(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀およびSiO₂はDC消去比が30dBと消去特性が良好である。ZnSおよびSiO₂、
25 Al₂O₃, Ta₂O₅, のいずれか1つの組み合わせは変調度が53%以上これ、大きいことから好ましい。

これら化合物における元素比は、例えば酸化物、硫化物において金属元素と酸素元素の比、または金属元素と硫化物元素については、Al₂O₃, Y₂O₃, La₂O₃は2:3, SiO₂, ZrO₂, GeO₂は1:2, Ta₂O₅は

2 : 5, ZnSは1 : 1という比をとるかその比に近いことが好ましいが、その比から外れても同様の効果は得られる。上記整数比から外れている場合、例えばAl-OはAlとOの比率がAl₂O₃からAl量で±10%以下、Si-OはSiとOの比率がSiO₂からSi量で±10%以下等、金属元素量のずれが10%以下が好ましい。10%以上ずれると、光学特性が変化するため、変調度が10%以上低下した。

第1保護層2および第1保護層の代わりの材料、第2保護層3および第2保護層の代わりの材料は、各保護層全原子数の90%以上であることが好ましい。上記材料以外の不純物が10原子%以上になると、書き換え回数が1/2以下になる等、書き換え特性の劣化が見られた。

また、このような保護層の場合、第2保護層膜厚は2~30nmが上記の効果が得られ、記録感度の低下を10%未満に抑制できるため、好ましい。3nm以上15nm以下であるとさらに好ましい。

保護層全体（第1保護層および第2保護層）の膜厚は60~130nmが記録時の変調度を43%以上と大きくすることができ好ましく、80~110nmがより好ましい。

(34) 前記第1反射層はAl-Crからなることを特徴とする。Al-Crの代わりの第1反射層の材料としては、Al-Ti, Al-Ag, Al-Cu等Al合金を主成分とするものが書き換え時のジッターを低くできるため好ましい。

Al合金中のAl以外の元素の含有量は5原子%以上30原子%以下の範囲にすると、多数回書き換え時の特性が良好になることがわかった。また、上記以外のAl合金でも同様の特性が得られた。

次いで、Au, Ag, Cu, Ni, Fe, Co, Cr, Ti, Pd, Pt, W, Ta, Mo, Sb, Bi, Dy, Cd, Mn, Mg, Vの元素単体、またはAu合金、Ag合金、Cu合金、Pd合金、Pt合金、Sb-Bi、SUS、Ni-Cr、などこれらを主成分とする合金、あるいはこれら同志の合金よりなる層を用いてもよいし、それらの層よりなる多重層を用いてもよいし、これらと酸化物などの他の物質との複合層、これらと他の金属などの他の物質との複合層などを用いてもよい。

この中で、Cu合金、Al合金、Au合金、等のように、反射率が大きいものは、変調度が大きくなり、再生特性が良好である。Ag合金、等も同様な特性が見られる。この場合の主成分以外の元素の含有量はAl合金と同様に5原子%以上30原子%以下の範囲にすると、書き換え特性がより良好になる。

- 5 (35) 前記第2反射層がAl-Tiからなることを特徴とする。Al-Tiの代わりの第2反射層の材料としては、Al-Ag, Al-Cu, Al-Cr等Al合金を主成分とするものが好ましい。Alも使用可能である。

- A1合金中のAl以外の元素の含有量は0.5原子%以上4原子%以下の範囲にすると、多数回書き換え時の特性およびビットエラーレートが良好になり、10原子%以上2原子%以下の範囲ではより良好になることがわかった。上記以外のAl合金でも同様の特性が得られた。

- 次いで、Au, Ag, Cu, Al, Ni, Fe, Co, Cr, Ti, Pd, Pt, W, Ta, Mo, Sb, Bi, Dy, Cd, Mn, Mg, Vの元素単体、またはAu合金、Ag合金、Cu合金、Pd合金、Pt合金、Sb-Bi、15 SUS, Ni-Cr、などこれらを主成分とする合金、あるいはこれら同志の合金よりなる層を用いてもよいし、それらの層よりなる多重層を用いてもよいし、これらと酸化物などの他の物質との複合層、これらと他の金属などの他の物質との複合層などを用いてもよい。

- この中で、Cu, Al, Au, Cu合金、Al合金、Au合金、等のように、20 熱伝導率が大きいものは、ディスクが急冷されやすく書き換え特性が良好である。Ag, Ag合金、等も同様な特性が見られる。この場合の主成分となるCu、Au、Ag等以外の元素の含有量はAl合金同様に、0.5原子%以上4原子%以下の範囲にすると、多数回書き換え時の特性およびビットエラーレートが良くなり、1原子%以上2原子%以下の範囲ではより良くなった。

- 25 (36) 前記第1反射層材料と前記第2反射層材料の屈折率(n)および消衰係数(k)を調べたところ、第1反射層のnが第2反射層のnより大きく、第1反射層のkが第2反射層のkより小さいと10万回書き換え時のジッター増加を4%以内に抑制できた。

第1反射層および第2反射層の材料は、各反射層全原子数の95%以上である

ことが好ましい。上記材料以外の不純物が5原子%以上になると、書き換え回数が1／2以下になる等、書き換え特性の劣化が見られた。

第1反射層または第2反射層膜厚が30nmより薄い場合、強度が弱く、熱拡散が小さく記録膜流動が起きやすいため、10万回書き換え後の前エッジまたは5後エッジのジッターが12%より大きくなる。40nmでは10%まで低下できる。また、第1反射層または第2反射層膜厚が150nmより厚い場合、それぞれの反射層を作製する時間が長くなり、2行程以上に分ける、またはスペッタリング用の真空室を2室以上設ける等、形成時間が倍増した。また、120nm以下にすると、他の層の形成時間より短くなるため全体の形成時間に影響を与える10にすむ。

これより、第1反射層の膜厚は30nm以上、150nm以下が好ましい。40nm～120nmとするとより好ましい。第2反射層の膜厚は30nm以上、150nm以下が好ましい。40nm～120nmとするとより好ましい。

また、反射層全体の膜厚は、上記と同様に強度と形成時間の点から、60nm以上300nm以下が好ましく、80nm以上240nm以下がより好ましい。反射層全体の膜厚とは、第1反射層と第2反射層の膜厚の合計である。また、どちらか一層がない場合については残っている層の膜厚をいう。

(37) 前記第1反射層材料、と前記第2反射層材料については手段に述べた材料が使用できるが、これらの組み合わせを選ぶことによって、10万回書き換え20時のジッター増加を4%以下に抑制でき、書き換え特性が向上する。好ましい組み合わせは、例えば第1反射層がAl₉₄Cr₆膜および第2反射層がAl₉₉Ti₁、第1反射層がAl₉₀Ti₁₀膜および第2反射層がAl₉₈Ti₂、第1反射層がAl₇₅Ti₂₅膜および第2反射層がAl₉₉Ti₁、等第1反射層と第2反射層膜中に含有される主成分元素が同じで、25主成分元素のAl以外の元素について、第2反射層の含有量が第1反射層の含有量より多い場合である。Al-TiとAl-Tiの組み合わせ、Al-CrとAl-Crの組み合わせでも、また、Al-Ti、Al-Cr以外にも、Al-Ag、Al-Cu等Al合金を主成分とするもので同様の特性が得られた。次いで、Au合金、Ag合金、Cu合金、またはこれに近い組成で多数回書き換え時

の書き換え特性の向上が見られた。

(38) 前記中間層が $(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$ よりなることを特徴とする。中間層の $(ZnS) - (SiO_2)$ における ZnS の mol 比は 70 mol % 以上、90 mol % 以下が好ましい。 ZnS が 90 mol % を超えると結晶粒径のばらつきによるノイズが発生し、10万回の書き換えを行った場合ジッターが 4 % 以上増加するためである。

また、 ZnS はスパッタレートが大きく、 ZnS が多いと製膜時間を短縮でき、中間層全体の 70 mol % 以上が ZnS からなるとこの層の製膜時間を 1/2 以下に低減することができる。

- 10 また、前記中間層の代わりの材料としては、 $Si-N$ 系材料、 $Si-O-N$ 系材料、 SiO_2 、 SiO 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 CeO_2 、 La_2O_3 、 In_2O_3 、 GeO 、 GeO_2 、 PbO 、 SnO 、 SnO_2 、 BeO 、 Bi_2O_3 、 TeO_2 、 WO_2 、 WO_3 、 Sc_2O_3 、 Ta_2O_5 、 ZrO_2 、 Cu_2O 、 MgO などの酸化物、 TaN 、 AlN 、 BN 、 Si_3N_4 、 GeN 、 $Al-Si-N$ 系材料（例えば $AlSiN_2$ ）などの窒化物、 ZnS 、 Sb_2S_3 、 CdS 、 In_2S_3 、 Ga_2S_3 、 GeS 、 SnS_2 、 PbS 、 Bi_2S_3 などの硫化物、 $SnSe_2$ 、 Sb_2Se_3 、 $CdSe$ 、 $ZnSe$ 、 In_2Se_3 、 Ga_2Se_3 、 $GeSe$ 、 $GeSe_2$ 、 $SnSe$ 、 $PbSe$ 、 Bi_2Se_3 などのセレン化物、 CeF_3 、 MgF_2 、 CaF_2 などの弗化物、
20 あるいは Si 、 Ge 、 TiB_2 、 B 、 C 、 B 、 C 、または、上記の材料に近い組成のものを用いてよい。また、これらの混合材料の層やこれらの多重層でもよい。

これら化合物における元素比は、例えば酸化物、硫化物において金属元素と酸素元素の比、または金属元素と硫化物元素については、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 は 2 : 3、 SiO_2 、 ZrO_2 、 GeO_2 は 1 : 2、 Ta_2O_5 は 2 : 5、 ZnS は 1 : 1 という比をとるかその比に近いことが好ましいが、その比から外れていても同様の効果は得られる。上記整数比から外れている場合、例えば $Al-O$ は Al と O の比率が Al_2O_3 から Al 量で ± 10 原子% 以下、 $Si-O$ は Si と O の比率が SiO_2 から Si 量で ± 10 原子% 以下等、金属元

素量のずれが 10 原子%以下が好ましい。10 原子%以上ずれると、光学特性が変化するため、変調度が 10 %以上低下した。

中間層 5 および中間層 5 の代わりの材料は、各中間層全原子数の 90 %以上であることが好ましい。上記材料以外の不純物が 10 原子%以上になると、書き換
5 え回数が 5 割以上減る等、書き換え特性の劣化が見られた。

中間層の膜厚が 0 nm の場合、すなわち中間層を省略することもでき、この場合は 1 層少なくなるため情報記録媒体の作製が容易になるが、反射層材料の記録膜中への拡散が生じ、消え残りが増加し、10 万回書き換え時のジッターが 13 %を超える。また、10 nm より薄いと記録感度が 5 %以上低下する。さらに、

10 記録膜の流動を抑えるためには、40 nm 以下とすることが好ましく、10 万回書き換え時の後エッジのジッターを 13 %以下に抑制できた。30 nm 以下では 10 %以下に抑制できた。これより、中間層膜厚を 10 ~ 30 nm とすると記録・再生特性がより良くなり、好ましい。

(39) 前記基板が、表面に直接、トラッキング用の溝を有するポリカーボネート基板からなることを特徴とする。その代わりに、ポリオレフィン、エポキシ、アクリル樹脂、紫外線硬化樹脂層を表面に形成した化学強化ガラスなどを用いてもよい。

また、トラッキング用の溝を有する基板とは、基板表面全てまたは一部に、深さが記録・再生波長を λ としたとき、 $\lambda / 10 n'$ (n' は基板材料の屈折率)
20 以上ある溝を持つ基板である。溝は一周で連続的に形成されていても、途中分割されていてもよい。また、その溝幅は場所により異なっていてもよい。溝部の存在しない、サンプルサーボフォーマットの基板、他のトラッキング方式、その他のフォーマットによる基板等でも良い。溝部とランド部の両方に記録・再生が行えるフォーマットを有する基板でも、どちらか一方に記録を行うフォーマットの
25 基板でも良い。ディスクサイズも 12 cm に限らず、13 cm, 3.5', 2.5' 等、他のサイズでも良い。ディスク厚さも 0.6 mm に限らず、1.2 mm, 0.8 mm 等、他の厚さでも良い。

前記情報記録媒体において、2つのディスク部材を作製し、接着剤層を介して、前記第 1 および第 2 のディスク部材の第 2 反射層 7, 7' 同士を貼り合わせてい

るが、第2のディスク部材の代わりに別の構成のディスク部材、または保護用の基板などを用いてもよい。貼り合わせに用いるディスク部材または保護用の基板の紫外線波長領域における透過率が大きい場合、紫外線硬化樹脂によって貼り合わせを行うこともできる。その他の方法で貼り合わせを行ってもよい。

5 前記情報記録媒体において、2つのディスク部材を作製し、接着剤層を介して、前記第1および第2のディスク部材の第2反射層7, 7'同士を貼り合わせているが、貼り合わせ前に前記第1および第2のディスク部材の第2反射層7, 7'上に紫外線硬化樹脂を厚さ約 $10\text{ }\mu\text{m}$ 塗布し、硬化後に貼り合わせを行うと、エラーレートがより低くできる。各層の膜厚、材料についてはそれぞれ単独の好ましい範囲をとるだけでも記録・再生特性等が向上するが、それぞれの好ましい範囲を組み合わせることにより、さらに効果が上がる。

(40) 前記記録膜がAg-Ge-Sb-Teからなることを特徴とする。

前記zの範囲は $0 \leq w \leq 0.06$ が良好で、より良好な特性を示す範囲は $0 \leq z \leq 0.04$ である。

15 Agの代わりに記録膜へ添加する元素としては、
Na, Mg, Al, P, S, Cl, L, Ca, Sc, Zn, Ga, As, Se,
Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ru, Rh, Cd, In, Sn, I, Cs,
Ba, La, Hf, Ta, Re, Os, Ir, Hg, Tl, Pb, Th, U,
Cr, W, Mo, Pt, Co, Ni, Pd, Si, Au, Cu, V, Mn, Fe,
20 Ti, Biのいずれかのうちの少なくとも一つで置き換えても、多数回書き換え時のジッター上昇が起きにくいことがわかった。

これらのなかで特に、Agを添加すると、Ge-Sb-Teに比べ記録感度も1割向上し、Cr, W, Moのいずれかのうち少なくとも1つを添加するとGe-Sb-Teに比べて、多数回の書き換えを行った場合にジッターが5%以上増加する書き換え回数が3倍以上に向上し、Pt, Co, Pdのいずれかのうち少なくとも1つを添加すると、Ge-Sb-Teに比べ結晶化温度が50°C以上高くなる効果がみられた。

(41) 前記第1保護層が $(Al_2O_3)_{70}(ZnS)_{10}(SiO_2)_{20}$ より形成していることを特徴とする。

保護層成分の全原子数の70原子%以上がAl-Oであると反射率レベル低下が5%以下で抑制できるため、好ましい。また、ZnSはスパッタレートが大きく、ZnSが多いと製膜時間を短縮でき、保護層全体の70mol%以上がZnSからなると保護層の製膜時間を1/2以下に低減することができる。

5 (Al₂O₃)₇₀(ZnS)₁₀(SiO₂)₂₀混合材料中のAl₂O₃に代わる材料としては、SiO₂またはAl₂O₃とSiO₂の混合材料が好ましい。次いで、Ta₂O₅、その次に、ZrO₂-Y₂O₃、これらとAl₂O₃、SiO₂の混合材料が好ましい。

また、第2保護層のAl₂O₃の代わりにCr₂O₃、CrO、などのCr-O系材料、Co₂O₃、CoO、などのCo-O系材料、あるいはこれらに近い組成の材料、あるいはこれらの混合材料を用いると保護層と記録膜の間の接着力が強くなり好ましかった。

また、(ZnS)₃₀(SiO₂)₂₀に代わる材料としては、ZnSとSiO₂の混合比を換えたもの、Si-N系材料、Si-O-N系材料、SiO₂、
15 SiO、TiO₂、Al₂O₃、Y₂O₃、CeO₂、La₂O₃、In₂O₃、GeO、GeO₂、PbO、SnO、SnO₂、BeO、Bi₂O₃、TeO₂、WO₂、WO₃、Sc₂O₃、Ta₂O₅、ZrO₂、Cu₂O、MgOなどの酸化物、TaN、AlN、BN、Si₃N₄、GeN、Al-Si-N系材料
(例えばAlSiN₂)などの窒化物、ZnS、Sb₂S₃、CdS、
20 In₂S₃、Ga₂S₃、GeS、SnS₂、PbS、Bi₂S₃などの硫化物、SnSe₂、Sb₂Se₃、CdSe、ZnSe、In₂Se₃、Ga₂Se₃、GeSe、GeSe₂、SnSe、PbSe、Bi₂Se₃などのセレン化物、CeF₃、MgF₂、CaF₂などの弗化物、あるいはSi、Ge、TiB₂、B₄C、B、C、または、上記の材料に近い組成のものを用いてもよい。また、
25 これらの混合材料の層やこれらの多重層でもよい。

また、このような保護層の場合、保護層全体の膜厚は80~110nmが記録時の変調度を大きくすることができます好ましい。

(42) 前記第1反射層がAl-Tiからなることを特徴とする。Al-Tiの代わりの第1反射層の材料としては、Al-Cr、Al-Ag、Al-Cu、等

A 1 合金を主成分とするものが好ましい。

A 1 合金の場合、A 1 合金中のA 1 以外の元素の含有量は5原子%以上30原子%以下の範囲にすると、多数回書き換え時の特性がより良好になる。また、上記以外のA 1 合金でも同様の特性が得られた。

- 5 次いで、Au, Ag, Cu, Al, Ni, Fe, Co, Cr, Ti, Pd, Pt, W, Ta, Mo, Sb, Bi, Dy, Cd, Mn, Mg, Vの元素単体、またはAu合金、Ag合金、Cu合金、Pd合金、Pt合金、Sb-Bi、SUS、Ni-Cr、などこれらを主成分とする合金、あるいはこれら同志の合金よりなる層を用いてもよいし、それらの層よりなる多重層を用いてもよいし、
10 これらと酸化物などの他の物質との複合層、これらと他の金属などの他の物質との複合層などを用いてもよい。

この中で、Cu合金、Al合金、Au合金、等のように、反射率が大きいものは、変調度が大きくなり、再生特性が良好である。Ag合金、等も同様な特性が見られる。この場合の主成分となるCu, Au, Ag等の主成分以外の元素の含有量は5原子%以上30原子%以下の範囲にすると、より良くなつた。

前記第1反射層材料および前記第2反射層材料の組み合わせについては手段に述べた材料が使用できるが、これらの組み合わせを選ぶことによって、10万回書き換え時のジッター増加を4%以下に抑制でき、書き換え特性が向上することがわかった。好ましい組み合わせは、例えば第1反射層がAl₉₄Cr₆膜および第2反射層がAl₉₉Ti₁、第1反射層がAl₉₀Ti₁₀膜および第2反射層がAl₉₈Ti₂、第1反射層がAl₇₅Ti₂₅膜および第2反射層がAl₉₉Ti₁、等第1反射層と第2反射層膜中に含有される主成分元素が同じで、主成分元素のAl以外の元素について、第2反射層の含有量が第1反射層の含有量より多い場合である。Al-TiとAl-Tiの組み合わせ、Al-CrとAl-Crの組み合わせでも、また、Al-Ti, Al-Cr以外にも、Al-Ag, Al-Cu等Al合金を主成分とするもので同様の特性が得られた。次いで、Au合金、Ag合金、Cu合金、またはこれに近い組成で多数回書き換え時の書き換え特性の向上が見られた。

このなかで、第1反射層がAl₉₀Ti₁₀膜および第2反射層がAl₉₈Ti₂に

あらわされるように主成分以外の元素が同じ場合、記録膜から反射層へ熱が逃げやすくなるため、10回書き換え後のジッターにおいて、前エッジのジッターと後エッジのジッターの両方が低くなる記録パワーマージンが5%広くなる。

- (43) 前記第1保護層が Al_2O_3 と $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ および第25保護層3を Al_2O_3 により形成していることを特徴とする。

第1保護層2の $(\text{ZnS}) - (\text{SiO}_2)$ における ZnS のmo1比は70mo1%以上、90mo1%以下が好ましい。

- 第1保護層2の $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ に代わる材料としては、 $\text{Si}-\text{N}$ 系材料、 $\text{Si}-\text{O}-\text{N}$ 系材料、 SiO_2 、 SiO 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 CeO_2 、 La_2O_3 、 In_2O_3 、 GeO 、 GeO_2 、 PbO 、 SnO 、 SnO_2 、 BeO 、 Bi_2O_3 、 TeO_2 、 WO_2 、 WO_3 、 Sc_2O_3 、 Ta_2O_5 、 ZrO_2 、 Cu_2O 、 MgO などの酸化物、 TaN 、 AlN 、 BN 、 Si_3N_4 、 GeN 、 $\text{Al}-\text{Si}-\text{N}$ 系材料（例えば AlSiN_2 ）などの窒化物、 ZnS 、 Sb_2S_3 、 CdS 、 In_2S_3 、 Ga_2S_3 、 GeS 、 SnS_2 、 PbS 、 Bi_2S_3 などの硫化物、 SnSe_2 、 Sb_2Se_3 、 CdSe 、 ZnSe 、 In_2Se_3 、 Ga_2Se_3 、 GeSe 、 GeSe_2 、 SnSe 、 PbSe 、 Bi_2Se_3 などのセレン化物、 CeF_3 、 MgF_2 、 CaF_2 などの弗化物、あるいは Si 、 Ge 、 TiB_2 、 B_4C 、 B_2C 、または、上記の材料に近い組成のものを用いてよい。また、これらの混合20材料の層やこれらの多重層でもよい。

第1保護層2の Al_2O_3 に代わる材料としては、 MgO 、 BeO 、 AlN 、 BN 、 B_4C が好ましい。次いで、 Ta_2O_5 、 SiO_2 、 ThO_2 、 TiO_2 、 SiC が好ましい。

- また、この層の膜厚を5nm以上とすると10万回書き換え時の反射率レベル変化を10%以下に、20nm以上とすると反射率レベル変化を5%以下に抑制できた。さらに、70nm以上では保護層の作製時間が長くなり、2行程以上に分ける、またはスパッタリング用の真空室を2室以上設ける等、形成時間が倍増した。また、50nm以下にすると、他の層の形成時間より短くなるため全体の形成時間に影響を与える。これより5~70nmが好ましく、20~50

n mがより好ましい。

第2保護層3のAl₂O₃に代わる材料としては、SiO₂またはAl₂O₃とSiO₂の混合比を換えたもの、次いで、Ta₂O₅、その次にZrO₂—Y₂O₃、が好ましい。

5 これら化合物における元素比は、例えば酸化物、硫化物において金属元素と酸素元素の比、または金属元素と硫化物元素については、Al₂O₃、Y₂O₃、La₂O₃は2:3、SiO₂、ZrO₂、GeO₂は1:2、Ta₂O₅は2:5、ZnSは1:1という比をとるかその比に近いことが好ましいが、その比から外れていても同様の効果は得られる。上記整数比から外れている場合、例
10 えばAl—OはAlとOの比率がAl₂O₃からAl量で±10原子%以下、Si—OはSiとOの比率がSiO₂からSi量で±10原子%以下等、金属元素量のずれが10原子%以下が好ましい。10原子%以上ずれると、光学特性が変化するため、変調度が10%以上低下した。

また、第2保護層のAl₂O₃の代わりにCr₂O₃、CrO、などのCr—O系材料、Co₂O₃、CoO、などのCo—O系材料、あるいはこれらに近い組成の材料、あるいはこれらの混合材料を用いると保護層と記録膜の間の接着力が強くなり好ましい。またNi—O系材料、あるいはこれらの混合材料でもよい。

また、この他にGe—N、Si—N、Al—N系材料等窒化物を用いると、結晶化速度が大きくなり、高線速において消え残りが小さくなる効果があり好ましい。記録膜材料に窒素を添加して形成した場合も結晶化速度が大きくなつた。

また、このような保護層の場合、第2保護層膜厚は2~30nmが記録感度の低下を10%以下にでき、かつ作製時間が短くできるため、好ましい。3nm以上15nm以下であるとさらに好ましい。保護層全体の膜厚は80~110nmが記録時の変調度を大きくすることができ好ましい。

25 (44) 前記中間層をAl₂O₃と(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀の2層より形成していることを特徴とする。Al₂O₃に代わる材料としては、SiO₂またはAl₂O₃—SiO₂、SiO₂に変えた場合はAl₂O₃に比べて、多数回書き換え時のジッター上昇は増加したが、記録時の線速度を約1.5倍まで高くしてもDC消去比を30dB以上に保つことができた。SiO₂またはAl₂O₃

が70原子%以上含まれていると、10万回書き換えによる反射率レベル低下を5%以下に抑制できた。90原子%以上含まれている際は3%以下に抑制できた。Al₂O₃の変わりとしては、次いで、Ta₂O₅、その次にZrO₂-Y₂O₃、が好ましい。

5 また、中間層のAl₂O₃に代わりにCr₂O₃、CrO、などのCr-O系材料、Co₂O₃、CoO、などのCo-O系材料、あるいはこれらに近い組成の材料、あるいはこれらの混合材料を用いると保護層と記録膜の間の接着力が強くなり好ましい。またNi-O系材料、あるいはこれらの混合材料でもよい。

また、この他にGe-N、Si-N、Al-N系材料等窒化物を用いると、結
10 晶化速度が大きくなり、高線速において消え残りが小さくなる効果があり好ましい。記録膜材料に窒素を添加して形成した場合も結晶化速度が大きくなつた。

Al₂O₃またはそれに変わる層がある場合、中間層の
(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀またはそれに変わる材料が拡散するのを防止する効
果を持っており、10万回書き換えによる反射率レベル低下を1%以下に抑制で
15 きた。Al₂O₃またはそれに変わる層のみからなる場合、記録感度が5%低下
した。したがって、このように中間層が材料の異なる2つ以上の層からなる場合、
作製行程数は増えるが、ノイズ上昇を防ぎ、かつ記録膜への保護層材料拡散を防
止するという両方の効果を合わせもつことができ好ましい。

反射層側の中間層および記録膜側の中間層の組み合わせとしては、
20 (ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀およびAl₂O₃は、書き換え時の反射率レベル変
化が1%以下と小さく、好ましい。(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀およびSiO₂
はDC消去比が30dBと消去特性が良好である。ZnSおよびSiO₂、
Al₂O₃、Ta₂O₅、のいずれか1つの組み合わせは変調度が53%以上と
れ、大きいことから好ましい。

25 また、Al₂O₃、または上記Al₂O₃に代わる材料と
(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀または上記(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀に代わる材
料との2層にする変わりに両者の混合物とすると、線速度を大きくした際の消去
特性は2層にした場合に比べ悪いが、製膜時間を短縮できる。この場合、
(ZnS)-(Al₂O₃)-(SiO₂)では線速1.1倍にした場合に消去

比が30dB以上となり、製膜時間は1層となるため約1/2となる。消去比が大きくより好ましい。中間層中のAl-O量は全原子数の70原子%以上が多数回書き換え時の反射率レベル変化を5%以下に小さく出来、より好ましい。

また、中間層5の(ZnS) - (SiO₂)におけるZnSのmol比は70.5 mol%以上、90 mol%以下が好ましい。ZnSが90 mol%を超えると結晶粒径のばらつきによるノイズが発生し、10万回の書き換えを行った場合ジッターが4%以上増加するためである。

また、ZnSはスペックレートが大きく、ZnSが多いと製膜時間を短縮でき、中間層全体の70 mol%以上がZnSからなるとこの層の製膜時間を1/2以下に低減することができる。

中間層5の(ZnS) - (SiO₂)に代わる材料としては、Si-N系材料、Si-O-N系材料、SiO₂、SiO、TiO₂、Al₂O₃、Y₂O₃、CeO₂、La₂O₃、In₂O₃、GeO、GeO₂、PbO、SnO、SnO₂、BeO、Bi₂O₃、TeO₂、WO₂、WO₃、Sc₂O₃、15 Ta₂O₅、ZrO₂、Cu₂O、MgOなどの酸化物、TaN、AlN、BN、Si₃N₄、GeN、Al-Si-N系材料(例えばAlSiN₂)などの窒化物、ZnS、Sb₂S₃、CdS、In₂S₃、Ga₂S₃、GeS、SnS₂、PbS、Bi₂S₃などの硫化物、SnSe₂、Sb₂Se₃、CdSe、ZnSe、In₂Se₃、Ga₂Se₃、GeSe、GeSe₂、20 SnSe、PbSe、Bi₂Se₃などのセレン化物、CeF₃、MgF₂、CaF₂などの弗化物、あるいはSi、Ge、TiB₂、B₄C、B、C、または、上記の材料に近い組成のものを用いてもよい。また、これらの混合材料の層やこれらの多重層でもよい。

これら化合物における元素比は、例えば酸化物、硫化物において金属元素と酸素元素の比、または金属元素と硫化物元素については、Al₂O₃、Y₂O₃、La₂O₃は2:3、SiO₂、ZrO₂、GeO₂は1:2、Ta₂O₅は2:5、ZnSは1:1という比をとるかその比に近いことが好ましいが、その比から外れていても同様の効果は得られる。上記整数比から外れている場合、例えばAl-OはAlとOの比率がAl₂O₃からAl量で±10%以下、Si-

OはSiとOの比率がSiO₂からSi量で±10%以下等、金属元素量のずれが10%以下が好ましい。10%以上ずれると、光学特性が変化するため、変調度が10%以上低下した。

中間層5および中間層5の代わりの材料は、各中間層全原子数の90%以上で5あることが好ましい。上記材料以外の不純物が10原子%以上になると、書き換え回数が5割以上減る等、書き換え特性の劣化が見られた。

中間層全体の膜厚が10nmより薄いと記録感度が5%以上低下する。さらに、記録膜の流動を抑えるためには、40nm以下とすることが好ましく、10万回書き換え時の後エッジのジッターを13%以下に抑制できた。30nm以下では1010%以下に抑制できた。これより、中間層膜厚を10～30nmとすると記録・再生特性がより良くなり、好ましい。

(45) 前記第1反射層がSiからなることを特徴とする。Siの代わりの、第1反射層の材料としてSiにAu, Ag, Cu, Al, Ni, Fe, Co, Cr, Ti, Pd, Pt, W, Ta, Mo, Sb, Bi, Dy, Cd, Mn, Mg, V, Zn, Ga, Tl, Pb, C, B, S, Geを添加すると、反射層の透過率が下がり、吸収率が上がるため、感度低下を防ぐことができる。この場合、第1反射層中のSiが80原子%になると吸収率が大きくなりすぎ、線速を1.5倍まで上げるとジッタ上昇が4%を超える。

これらの中ではSi-Tiを始めとして、Si-Mo, Si-Alが第1反射層の熱伝導率を上げることができ、かつ光学定数を適当な値とできるため、より好ましい。また、Siへ添加する元素の添加量については、2原子%以上10原子%以下が多数回書き換え時の反射率レベル変化を10%以下に抑制でき、より好ましく、3～6原子%にした場合が特に好ましいことがわかった。

第1反射層の材料は、各反射層全原子数の95%以上であることが好ましい。上記材料以外の不純物が5原子%以上になると、書き換え回数が1/2以下になる等、書き換え特性の劣化が見られた。

また、SiへTi, Mo, Al, 等の添加を行うことにより、反射率の波長による変化が小さくなる。これにより、初期化機の波長と記録・再生波長が異なった場合でも、初期化パワーをより高感度化することができ好ましい。記録波長と

再生波長が異なる場合においても同様に、記録パワーまたは再生パワーを低減しやすく好ましい。Si—Ge系材料は、記録マーク部分の光吸収率を記録マーク以外の部分の光吸収率より小さくできるので、光吸収率差による消え残りを防止でき、さらに書き換え可能回数が低下しない。

- 5 第1反射層材料としては、この他、Cd—S、In—Seなどの硫化物やZn—Se, Cd—Se, In—Seなどのセレン化物を用いることが出来る。屈折率が3以上であるのが望ましい。ただし、熱伝導率が低いので、10万回書き換えによるジッターの上昇は大きくなる。

図面の簡単な説明

10 図1は、本発明の実施例1の情報記録媒体の構造断面図である。

図2は、従来構造の情報記録媒体の構造断面図である。

図3は、本発明の情報記録媒体の記録・再生特性評価に用いた記録波形を示した図である。

図4は、本発明の実施例1の情報記録媒体の書き換え特性を示した図である。

15 図5は、本発明の実施例1の情報記録媒体の反射率の波長依存性を示した図である。

図6は、本発明の実施例1の情報記録媒体の反射層側および記録膜と保護層側の反射率の波長依存性を示した図である。

発明を実施するための最良の形態

20 以下、この発明を実施例によって詳細に説明する。

なお、図面に用いられている符号は、

1, 1' : ポリカーボネイト基板

2, 2' : 第1保護層

3, 3' : 第2保護層

25 4, 4' : 記録膜

5, 5' : 中間層

6, 6' : 第1反射層

7, 7' : 第2反射層

8 : 接着剤層

9, 9' : 保護層

10, 10' : 反射層

T : ウィンド幅 (Tw)

P_r : 低パワーレベル

5 P_m : 中間パワーレベル

P_h : 高パワーレベル

T_c : 記録パルスの最後に下げる時間

である。

(1) 実施例 1

10 (構成、製法)

図1は、この発明の第1実施例のディスク状情報記録媒体の断面構造図を示す。この媒体は次のようにして製作された。

まず、直径12cm、厚さ0.6mmで表面にトラッキング用の溝を有するポリカーボネイト基板1上に、(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀膜よりなる第1保護層2を膜厚約90nm形成した。次に、Al₂O₃膜よりなる第2保護層3を膜厚約5nm、Ge₁₈Sb₂₆Te₅₆記録膜4を膜厚約18nm、(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀膜よりなる中間層5を膜厚約20nm、Al₉₄Cr₆膜からなる第1反射層6を膜厚約70nm、Al₉₉Ti₁膜からなる第2反射層7を膜厚約70nmに順次形成した。積層膜の形成はマグнетロ20ン・スパッタリング装置により行った。こうして第1のディスク部材を得た。

他方、全く同様の方法により、第1のディスク部材と同じ構成を持つ第2のディスク部材を得た。第2のディスク部材は、直径12cm、厚さ0.6mmの基板1'上に順に膜厚約90nmの(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀膜よりなる第1保護層2'、膜厚約5nmのAl₂O₃膜よりなる第2保護層3'、膜厚約18nmのGe₁₈Sb₂₆Te₅₆膜よりなる記録膜4'、膜厚約20nmの(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀膜よりなる中間層5'、膜厚約70nmのAl₉₄Cr₆膜よりなる第1反射層6'、膜厚約70nmのAl₉₉Ti₁膜からなる第2反射層7'を積層した。

その後、前記第1のディスク部材および第2のディスク部材をそれぞれの第2

反射層 7、7' 同士を接着剤層 8 を介して貼り合わせ、図 1 に示すディスク状情報記録媒体を得た。

(初期結晶化)

前記のようにして製作した媒体の記録膜 4、4' に次のようにして初期結晶化を行った。なお、記録膜 4' についてもまったく同様であるから、以下の説明では記録膜 4 についてのみ述べることとする。

媒体を記録トラック上の点の線速度が 8 m/s であるように回転させ、スポット形状が媒体の半径方向に長い長円形の半導体レーザ（波長約 810 nm）のレーザ光パワーを 800 mW にして基板 1 を通して記録膜 4 に照射した。スポットの移動は、媒体の半径方向のスポット長の 1/4 ずつずらした。こうして、初期結晶化を行った。この初期結晶化は 1 回でもよいが 3 回繰り返すと初期結晶化によるノイズ上昇を少し低減できた。この初期結晶化は高速で行える利点がある。

(記録・消去・再生)

次に、以上のようにして初期結晶化が完了した記録膜 4 の記録領域にトラッキングと自動焦点合わせを行いながら、記録用レーザ光のパワーを中間パワーレベル Pm (5 mW) と高パワーレベル Ph (11 mW) との間で変化させて情報の記録を行った。記録トラックの線速度は 6 m/s、半導体レーザ波長は 660 nm、レンズの開口数 (NA) は 0.6 である。記録用レーザ光により記録領域に形成される非晶質またはそれに近い部分が記録点となる。

記録用レーザ光の高レベルと中間レベルとのパワー比は 1 : 0.3 ~ 1 : 0.6 の範囲が特に好ましい。また、この他に短時間ずつ他のパワーレベルにしてもよい。図 3 に示したように、1 つの記録マークの形成中にウインドウ幅の半分 ($T_w/2$) ずつ中間パワーレベルより低いレベルまでパワーを繰り返し下げ、かつ、記録マーク形成の最後にパワーを下げるクーリングパルスの時間幅 Tc を 1 Twとした記録波形を生成する手段を持った装置で記録・再生を行うと、再生信号波形の特に低いジッター値およびエラーレートが得られた。この図では 3 Tw, 4 Tw, 11 Tw の記録波形しか示していないが、5 Tw ~ 10 Tw は 4 Tw の波形の Tc の前に、高いパワーレベルと低いパワーレベルにそれぞれ Tw/2 ずつ保つ組み合わせの波形が 1 組ずつ追加されていく。7 組追加された

ものが 11 Tw である。3 Tw に対応する最短記録マーク長を 0.62 μm とした。記録すべき部分を通り過ぎると、レーザ光パワーを再生（読み出し）用レーザ光の低パワーレベル P_r (1 mW) に下げるようとした。記録信号には、情報信号の始端部に 55 Byte、終端部に 55 Byte の 4T マークと 4T スペースの繰り返しのダミーデータが含まれている。始端部に 55 Byte には 35 Byte の VFO が含まれている。

このような記録方法では、既に情報が記録されている部分に対して消去することなく、重ね書きによって新たな情報を記録すれば、新たな情報に書き換えられる。すなわち、単一のほぼ円形の光スポットによるオーバーライトが可能である。

しかし、書き換え時の最初のディスク 1 回転または複数回転で、前記のパワー変調した記録用レーザ光の中間パワーレベル (5 mW) またはそれに近いパワーの連続光を照射して、記録されている情報を一たん消去し、その後、次の 1 回転で低パワーレベル (1 mW) と高パワーレベル (11 mW) の間で、または中間パワーレベル (5 mW) と高パワーレベル (11 mW) の間で、情報信号に従ってパワー変調したレーザ光を照射して記録するようにしてもよい。このように、情報を消去してから記録するようにすれば、前に書かれていた情報の消え残りが少ない。従って、線速度を 2 倍に上げた場合の書き換えも、容易になる。

これらの方は、この発明の媒体に用いられる記録膜ばかりでなく他の媒体の記録膜にも有効である。

本実施例の情報記録媒体では、記録・消去を繰り返した時に、図 4 に示すように、書き換え 2 ~ 10 回で実施例 2 に記載の従来の情報記録媒体に比べてジッター (σ / Tw) が 5 % 小さくなった。ジッターとは記録マークのエッジ部の位置を再生した際、再生信号がウインドウ幅 (Tw) に対してどの程度ゆらいでいるかを示す指標である。ジッターの値が約 15 %になると、エッジ部の検出位置がウインドウ幅をほぼ占めるため、ジッター値が大きくなると記録信号を正確に再生できなくなる。装置によるジッター増加分のマージンをとるため、情報記録媒体ではジッターを 12 % 以下に押さえることが好ましい。さらにジッターを小さく 10 % 以下にできれば装置によるジッター増加分のジッターマージンが大きくなり、より好ましい。

また、書き換え 10 万回後でもジッターが 10 % 小さくなった。情報記録媒体に情報を記録する場合、一般に 1 つの情報記録媒体において 1 箇所あたりへの記録回数は約 10 万回程度必要と言われている。そのため、本実施例においても初回記録から 10 万回書き換え後までの記録・再生特性を調べた。

- 5 ジッター測定におけるウインド幅 (T_w) は 34 ns、最短記録信号は 3 T_w 、最長記録信号は 11 T_w でこれらをランダムに記録している。これらの測定には再生等化回路を使用した。また、記録膜が流動して記録始端部で膜材料が不足し、終端部で蓄積することによる再生信号波形の大きなひずみが起こる領域の幅を、始端部で 15 Byte 相当以下、終端部で 5 Byte 相当以下にすることができ
10 た。従来ディスクでは、それぞれ 25 Byte, 30 Byte となった。

なお、このディスクにおいて中間層 5 を省略した場合、多数回書き換え時にジッターの増加がみられた。しかし、従来ディスクにおいて中間層 4 を省略した場合に比べて、ジッター増加は少なかった。

(記録膜)

- 15 本実施例で記録膜 4、4' に用いた記録膜の組成を Te 量を一定にし、Ge と Sb 量を変化させ、10 回書き換え後のジッター (σ / T_w) を測定したところ次のようになった。

記録膜組成	前エッジのジッター (%)	後エッジのジッター (%)
$Ge_{13}Sb_{31}Te_{56}$	17	-
$Ge_{15}Sb_{29}Te_{56}$	13	-
$Ge_{17}Sb_{27}Te_{56}$	10	9
$Ge_{18}Sb_{26}Te_{56}$	9	9
$Ge_{19}Sb_{25}Te_{56}$	10	10
$Ge_{20}Sb_{24}Te_{56}$	-	13
$Ge_{22}Sb_{22}Te_{56}$	-	18

- 20 $Ge_{13}Sb_{31}Te_{56}$
- $Ge_{15}Sb_{29}Te_{56}$
- $Ge_{17}Sb_{27}Te_{56}$
- $Ge_{18}Sb_{26}Te_{56}$
- $Ge_{19}Sb_{25}Te_{56}$
- $Ge_{20}Sb_{24}Te_{56}$
- 25 $Ge_{22}Sb_{22}Te_{56}$

これより、Ge 量を増加させると前エッジのジッターが減少し、後エッジのジッターが増加することがわかった。従って、ジッターが良好な特性を示す x の範囲は $0.13 \leq x \leq 0.22$ で、より良好な特性を示す範囲は $0.15 \leq x \leq 0.20$ である。

次に、記録膜の組成を三角図における $Ge_{30}Sb_{17}Te_{60}$ と $Ge_{10}Sb_{40}Te_{60}$ を結んだ線上で変化させ、10回書き換え後のジッター (σ/T_w) を測定したところ次のようになつた。

記録膜組成	前エッジのジッター (%)	後エッジのジッター (%)
5 $Ge_{23}Sb_{17}Te_{60}$	—	17
$Ge_{21}Sb_{20}Te_{59}$	—	13
$Ge_{20}Sb_{22}Te_{58}$	—	10
$Ge_{19.5}Sb_{23}Te_{57.5}$	1.0	9
$Ge_{18}Sb_{26}Te_{56}$	9	9
10 $Ge_{16}Sb_{29}Te_{55}$	9	10
$Ge_{16}Sb_{30}Te_{54}$	10	—
$Ge_{14.5}Sb_{32}Te_{53.5}$	13	—
$Ge_{13}Sb_{35}Te_{52}$	18	—

これより、Sb量を増加させると前エッジのジッターが増加し、後エッジのジッターが減少することがわかつた。従つて、ジッターが良好な特性を示すyの範囲は $0.20 \leq y \leq 0.32$ で、より良好な特性を示す範囲は $0.22 \leq y \leq 0.30$ である。

本実施例で記録膜4、4'に用いた記録膜の組成をGe量を一定にし、TeとSb量を変化させ、10回書き換え後のジッター (σ/T_w) を測定したところ20 次のようになつた。

記録膜組成	後エッジのジッター (%)
$Ge_{18}Sb_{30}Te_{62}$	16
$Ge_{18}Sb_{22}Te_{60}$	13
$Ge_{18}Sb_{24}Te_{58}$	10
25 $Ge_{18}Sb_{26}Te_{56}$	9
$Ge_{18}Sb_{28}Te_{54}$	10
$Ge_{18}Sb_{29}Te_{53}$	12
$Ge_{18}Sb_{31}Te_{51}$	17

これより、Te量を増加させても、減少させても後エッジのジッターが増加す

ことがわかった。従って、ジッターが良好な特性を示す z の範囲は $0.53 \leq z \leq 0.60$ で、より良好な特性を示す範囲は $0.54 \leq z \leq 0.58$ である。

また、記録膜中の不純物元素が記録膜成分の 2 原子%を超えると 1 回書き換え後の前エッジまたは後エッジのジッターが 10 %を超ることがわかった。さら 5 に不純物元素が 5 原子%を超えるとジッターが 13 %以上になることがわかった。

したがって、記録膜中の不純物元素が記録膜成分の 5 原子%以下が書き換え特性の劣化を少なく出来、好ましい。2 原子%以下であるとさらに好ましかった。

本実施例で記録膜 4、4' に用いた記録膜の膜厚を変化させ、10 回書き換え後および 10 万回書き換え後のジッター (σ / T_w) を測定したところ次のよう 10 になった。記録膜膜厚 (nm) に対し、10 回書き換え後については前エッジまたは後エッジのジッターの悪い方の値 (%) を、10 万回書き換え後については前エッジのジッター値 (%) を示した。

記録膜膜厚 10 回書換後のジッター 10 万回書換後のジッター

	8	16	—
15	10	12	—
	13	10	10
	18	9	10
	20	10	10
	30	—	13
20	40	—	17

これより、記録膜膜厚を薄くすると記録膜流動や偏析による、10 回書き換え後のジッターが増加し、また厚くすると、10 万回書き換え後のジッターが増加することがわかった。これより、記録膜膜厚は 10 nm 以上、30 nm 以下が好ましく、13 nm 以上、20 nm 以下であればより好ましい。

25 (情報記録媒体の分光特性)

上記ディスク部材と同じ構成で、基板をガラスに変えた以外は同様のテストピースを 2 枚作製し、分光特性を調べた。(図 5) すなわち、基板には約 1 mm 厚の光学研磨を施したガラス面板を用い、この基板上にディスクと全く同様の方法により、膜厚約 90 nm の $(ZnS)_{20} (SiO_2)_{20}$ 膜よりなる第 1 保護層 2、

膜厚約 5 nm の Al₂O₃ 膜よりなる第2 保護層 3、膜厚約 18 nm の Ge₁₈Sb₂₆Te₅₆ 膜よりなる記録膜 4、膜厚約 20 nm の (ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀ 膜よりなる中間層 5、膜厚約 70 nm の Al₉₄Cr₆ 膜よりなる第1 反射層 6、膜厚約 70 nm の Al₉₉Ti₁ 膜からなる第2 反射層 7 を順次形成した。

こうして得たテストピースのうち 1 枚はそのままの状態、もう 1 枚は 300 °C で 5 分間の加熱処理を施した。それぞれのテストピースについて、基板側より光を照射し、反射率の波長依存性を測定した。加熱処理を施した場合の反射率は図中 R_c、そのままの状態 (as-depo 状態) の反射率は図中 R_a で示した。加熱処理を施した場合 (結晶状態) は上記の長円形半導体レーザービームを用いた初期結晶化を行った状態と同様の光学特性が得られる。

これより本実施例に述べた記録・再生特性の良好なディスクにおいては波長 400 nm ~ 850 nm の範囲において、記録・再生波長付近で反射率が最小値に近くなることがわかった。また、記録・再生波長から 50 nm の範囲における反射率の変化が、そのままの状態または加熱処理後の状態の両方において 5 % 以下であると書き換え時のジッターが 13 % 以下となるように記録・再生特性が良好であった。反射率の変化が、そのままの状態および加熱処理後の状態の両方において 5 % 以下であるとより記録・再生特性が良好で、反射率変化が 5 % 以下の波長領域が 100 nm の範囲にあるディスクでは、特に記録・再生特性が良好であった。

これらの分光特性をディスクで測定した場合、基板の光吸収の波長依存性が見られるため、極小値および極大値の位置については判別が難しい場合がある。特に波長 650 nm 以下では、反射率が実際よりかなり低く示される傾向にある。

本実施例に述べた書き換え特性の良好なディスクにおいて、ディスク部材を記録膜と中間層の間ににおいて剥がし、中間層側から反射層へ向けて反射率測定を行った (R_c (ref), R_a (ref))。また、記録膜側から保護層方向についても測定を行った (R_c (p), R_a (p))。図 6 に示したように、本実施例に述べた書き換え特性の良好なディスクの分光特性は従来構造ディスクとは異なる以下の特性が見られた。R_c (ref), R_a (ref) は波長依存性が小さく、記録・再生波長前後

100 nmの範囲において反射率変化が5%以下であることがわかった。一方、R_c(sub)は記録・再生波長前後100 nmの範囲において、波長が長くなるに連れて反射率が低くなる傾向を示した。R_a(sub)は記録・再生波長より100～200 nm短波長側に極小値が存在することがわかった。このような分光特性が見られたディスクにおいて、書き換え時のジッターを調べると、13%以下と書き換え特性が良好であった。

(保護層)

本実施例では、第1保護層2を(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀および第2保護層3をAl₂O₃により形成している。

- 10 第1保護層2の(ZnS) - (SiO₂)におけるZnSのmol比は70 mol 1%以上、90 mol 1%以下が好ましい。ZnSが90 mol 1%を超えると結晶粒径のばらつきによるノイズが発生し、10万回の書き換えを行った場合ジッターが4%以上増加するためである。また、ZnSはスパッタレートが大きく、ZnSが多いと製膜時間を短縮でき、第1保護層全体の70 mol 1%以上が
15 ZnSからなるとこの層の製膜時間を1/2以下に低減することができる。

第1保護層2の(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀に代わる材料としては、Si-N系材料、Si-O-N系材料、SiO₂、SiO、TiO₂、Al₂O₃、Y₂O₃、CeO₂、La₂O₃、In₂O₃、GeO、GeO₂、PbO、SnO、SnO₂、BeO、Bi₂O₃、TeO₂、WO₂、WO₃、
20 Sc₂O₃、Ta₂O₅、ZrO₂、Cu₂O、MgOなどの酸化物、TaN、AlN、BN、Si₃N₄、GeN、Al-Si-N系材料(例えばAlSiN₂)などの窒化物、ZnS、Sb₂S₃、CdS、In₂S₃、Ga₂S₃、GeS、SnS₂、PbS、Bi₂S₃などの硫化物、SnSe₂、Sb₂Se₃、CdSe、ZnSe、In₂Se₃、Ga₂Se₃、GeSe、
25 GeSe₂、SnSe、PbSe、Bi₂Se₃などのセレン化物、CeF₃、MgF₂、CaF₂などの弗化物、あるいはSi、Ge、TiB₂、B₄C、B、C、または、上記の材料に近い組成のものを用いてもよい。また、これらの混合材料の層やこれらの多重層でもよい。

第2保護層3のAl₂O₃に代わる材料としては、SiO₂またはAl₂O₃

と SiO_2 の混合物、が好ましい。 SiO_2 または Al_2O_3 が 70 mol% 以上含まれていると、10万回書き換えによる反射率レベル低下が小さく 5% 以下に抑制できた。 90 mol% 以上含まれている際は 3% 以下に抑制できた。 第 2 保護層 3 の Al_2O_3 に代わる材料としては、次いで、 Ta_2O_5 、その次に $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ 、が好ましい。 反射率レベルが変化すると、再生信号レベルにオフセットが生じ、オフセット分のジッター増加が加わり、ジッターが増加する。そのため、反射率レベルの変動が小さい方がよい。また、第 2 保護層の Al_2O_3 に代わりに Cr_2O_3 、 CrO 、などの Cr-O 系材料、 Co_2O_3 、 CoO 、などの Co-O 系材料、あるいはこれらに近い組成の材料、あるいはこれら 10 の混合材料を用いると保護層と記録膜の間の接着力が強くなり好ましかった。 また Ni-O 系材料、あるいはこれらの混合材料でもよい。

また、この他に Ge-N、Si-N、Al-N 系材料等窒化物を用いると、結晶化速度が大きくなり、6 m/s より大きい高線速において消え残りが小さくなる効果があった。 記録膜材料に窒素を添加して形成した場合も結晶化速度が大き 15 くなつた。

第 1 保護層が無い場合、記録時に基板の表面温度が高くなり基板の変形による、消去不可能な信号成分の発生とノイズの上昇が起きる。

第 2 保護層は記録膜中に第 1 保護層の材料が拡散するのを防止する効果を持っており、10万回書き換えによる反射率レベル低下を 3% 以下に抑制できた。一方、第 2 保護層が無い場合の 10 万回書き換えによる反射率レベル低下は 25% 生じた。

このように保護層が材料の異なる 2 つ以上の層からなる場合、作製行程数は増えるが、ノイズ上昇を防ぎ、かつ記録膜への保護層材料拡散を防止するという両方の効果を合わせもつことができ好ましい。

25 第 1 保護層 2 および第 2 保護層 3 の組み合わせとしては、
 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ および Al_2O_3 は、書き換え時の反射率レベル変化が 3% 以下と小さく、好ましい。 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ および SiO_2 は DC 消去比が 30 dB と消去特性が良好である。 ZnS および SiO_2 、 Al_2O_3 、 Ta_2O_5 のいずれか 1 つの組み合わせは変調度が 5 3% 以上と

れ、大きいことから好ましい。

これら化合物における元素比は、例えば酸化物、硫化物において金属元素と酸素元素の比、または金属元素と硫化物元素については、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 は2:3、 SiO_2 、 ZrO_2 、 GeO_2 は1:2、 Ta_2O_5 は5:2:5、 ZnS は1:1という比をとるかその比に近いことが好ましいが、その比から外れていても同様の効果は得られる。上記整数比から外れている場合、例えば $\text{Al}-\text{O}$ は Al と O の比率が Al_2O_3 から Al 量で±10原子%以下、 $\text{Si}-\text{O}$ は Si と O の比率が SiO_2 から Si 量で±10原子%以下等、金属元素量のずれが10原子%以下が好ましい。10原子%以上ずれると、光学特性が変化するため、変調度が10%以上低下した。

第1保護層2および第1保護層の代わりの材料、第2保護層3および第2保護層の代わりの材料は、各保護層全原子数の90%以上であることが好ましい。上記材料以外の不純物が10原子%以上になると、書き換え回数が1/2以下になる等、書き換え特性の劣化が見られた。

また、このような保護層の場合、第2保護層膜厚は2~30nmが上記の効果が得られ、記録感度の低下を10%未満に抑制できるため、好ましい。3nm以上15nm以下であるとさらに好ましい。

本実施例で用いた保護層全体（第1保護層および第2保護層）の膜厚を変化させ、変調度を測定したところ次のようになった。変調度（Mod）の計算式は以下の通りである。

$$\text{Mod} (\%) = 100 \times (I_c - I_a) / I_c$$

I_c : EFM信号記録時の結晶（消去）状態の反射率レベル

I_a : EFM信号記録時の非晶質（記録）状態の反射率レベル

	保護層膜厚 (nm)	変調度 (%)
25	40	34
	60	43
	80	49
	90	52
	110	48

1 3 0

4 3

1 6 0

3 5

保護層全体（第1保護層および第2保護層）の膜厚は60～130nmが記録時の変調度を43%以上と大きくすることができ好ましく、80～110nmが
5より好ましい。

また、本発明に示した構造のディスクだけでなく、従来構造のディスク、その他に保護層を有する相変化ディスクにおいても、保護層材料を本実施例に記載した第1保護層と第2保護層に置き換えるても、多数回書き換え時に生じる反射率レベルの変化を低減する効果が見られる。

10 (反射層)

本実施例で第1反射層6に用いたAl-Crの代わりの第1反射層の材料としては、Al-Ti, Al-Ag, Al-Cu等Al合金を主成分とするものが書き換え時のジッターを低くできるため好ましい。

第1反射層6に用いた第1反射層の組成を変化させ、10万回書き換え後のジ
15 ッター(σ/T_w)を測定したところ次のようになった。

第1反射層組成 前エッジのジッター(%) 後エッジのジッター(%)

Al ₉₉ Cr ₁	1 8	—
Al ₉₇ Cr ₃	1 2	—
Al ₉₅ Cr ₅	1 0	—
20 Al ₉₄ Cr ₆	1 0	1 0
Al ₈₅ Cr ₁₅	1 0	1 0
Al ₇₀ Cr ₃₀	1 0	1 0
Al ₆₀ Cr ₄₀	1 3	1 3
Al ₅₀ Cr ₅₀	1 8	1 9

25 これより、Al合金中のAl以外の元素の含有量は5原子%以上30原子%以下の範囲にすると、多数回書き換え時の特性が良好になることがわかった。また、上記以外のAl合金でも同様の特性が得られた。

次いで、Au, Ag, Cu, Ni, Fe, Co, Cr, Ti, Pd, Pt, W, Ta, Mo, Sb, Bi, Dy, Cd, Mn, Mg, Vの元素単体、またはAu

合金、Ag合金、Cu合金、Pd合金、Pt合金、Sb-Bi、SUS、Ni-Cr、などこれらを主成分とする合金、あるいはこれら同志の合金よりなる層を用いてもよいし、それらの層よりなる多重層を用いてもよいし、これらと酸化物などの他の物質との複合層、これらと他の金属などの他の物質との複合層などを

5 用いてもよい。

この中で、Cu合金、Al合金、Au合金、等のように、反射率が大きいものは、変調度が大きくなり、再生特性が良好である。Ag合金、等も同様な特性が見られる。この場合の主成分以外の元素の含有量はAl合金と同様に5原子%以上30原子%以下の範囲にすると、書き換え特性がより良好になる。

10 本実施例で第2反射層7に用いたAl-Tiの代わりの第2反射層の材料としては、Al-Ag、Al-Cu、Al-Cr等Al合金を主成分とするものが好ましい。Alも使用可能である。

15 第2反射層7に用いた第2反射層の組成を変化させ、10万回書き換え後のジッター(σ/T_w)および加速試験による寿命を測定したところ次のようになつた。10万回書き換え後のジッターは前エッジの値と後エッジの値の増加した方の値を示した。また、加速試験は各ディスクを80°C、90%RHの恒温恒湿槽内に1000時間入れた前後のビットエラーレート(BER)の変化を調べた。

第2反射層組成	10万回書き換え後のジッター(%)	BER
Al	—	5倍
20 Al _{99.5} Ti _{0.5}	12	3倍
Al ₉₉ Ti ₁	10	2倍
Al _{98.5} Ti _{1.5}	10	1.5倍
Al ₉₈ Ti ₂	10	1.5倍
Al ₉₆ Ti ₄	13	1.2倍
25 Al ₉₄ Ti ₆	17	—

これより、Al合金中のAl以外の元素の含有量は0.5原子%以上4原子%以下の範囲にすると、多数回書き換え時の特性およびビットエラーレートが良好になり、1原子%以上2原子%以下の範囲ではより良好になることがわかった。上記以外のAl合金でも同様の特性が得られた。

次いで、Au, Ag, Cu, Ni, Fe, Co, Cr, Ti, Pd, Pt, W, Ta, Mo, Sb, Bi, Dy, Cd, Mn, Mg, Vの元素単体、またはAu合金、Ag合金、Cu合金、Pd合金、Pt合金、Sb-Bi、SUS、Ni-Cr、などこれらを主成分とする合金、あるいはこれら同志の合金よりなる層を
5 用いてもよいし、それらの層よりなる多重層を用いてもよいし、これらと酸化物などの他の物質との複合層、これらと他の金属などの他の物質との複合層などを用いてもよい。

この中で、Cu, Al, Au, Cu合金、Al合金、Au合金、等のように、熱伝導率が大きいものは、ディスクが急冷されやすく書き換え特性が良好である。
10 Ag, Ag合金、等も同様な特性が見られる。この場合の主成分となるCu、
Al、Ag等以外の元素の含有量はAl合金同様に、0.5原子%以上4原子%以下の範囲にすると、多数回書き換え時の特性およびビットエラーレートが良くなり、1原子%以上2原子%以下の範囲ではより良くなつた。

また、第1反射層材料と第2反射層材料の屈折率(n)および消衰係数(k)
15 を調べたところ、どちらかが異なる材料からなる組み合わせの場合、10回書き換え時のジッター増加を4%以下に抑制できた。さらに、第1反射層のnが第2反射層のnより大きく、第1反射層のkが第2反射層のkより小さいと10万回書き換え時のジッター増加を4%以内に抑制できた。

第1反射層および第2反射層の材料は、各反射層全原子数の95%以上である
20 ことが好ましい。上記材料以外の不純物が5原子%以上になると、書き換え回数が1/2以下になる等、書き換え特性の劣化が見られた。

第1反射層または第2反射層膜厚が30nmより薄い場合、強度が弱く、熱拡散が小さく記録膜流動が起きやすいため、10万回書き換え後の前エッジまたは後エッジのジッターが12%より大きくなる。40nmでは10%まで低下でき
25 る。また、第1反射層または第2反射層膜厚が150nmより厚い場合、それぞれの反射層を作製する時間が長くなり、2行程以上に分ける、またはスパッタリング用の真空室を2室以上設ける等、形成時間が倍増した。また、120nm以下にすると、他の層の形成時間より短くなるため全体の形成時間に影響を与えるにすむ。

これより、第1反射層の膜厚は30nm以上、150nm以下が好ましい。40nm~120nmとするとより好ましい。第2反射層の膜厚は30nm以上、150nm以下が好ましい。40nm~120nmとするとより好ましい。

また、反射層全体の膜厚は、上記と同様に強度と形成時間の点から、60nm以上300nm以下が好ましく、80nm以上240nm以下がより好ましい。反射層全体の膜厚とは、第1反射層と第2反射層の膜厚の合計である。また、どちらか一層がない場合については残っている層の膜厚をいう。

(第1反射層材料と第2反射層材料の組み合わせ)

第1反射層材料、第2反射層材料については本実施例に述べた材料が使用できるが、これらの組み合わせを選ぶことによって、10万回書き換え時のジッター増加を4%以下に抑制でき、書き換え特性が向上することがわかった。好ましい組み合わせは、例えば第1反射層がA_{1.94}C_{0.06}膜および第2反射層がA_{1.99}T_{i1}、第1反射層がA_{1.90}T_{i10}膜および第2反射層がA_{1.98}T_{i2}、第1反射層がA_{1.75}T_{i25}膜および第2反射層がA_{1.99}T_{i1}、等第1反射層と第2反射層膜中に含有される主成分元素が同じで、主成分元素のA₁以外の元素について、第2反射層の含有量が第1反射層の含有量より多い場合である。A_{1-Ti}とA_{1-Ti}の組み合わせ、A_{1-Cr}とA_{1-Cr}の組み合わせでも、また、A_{1-Ti}、A_{1-Cr}以外にも、A_{1-Ag}、A_{1-Cu}等A₁合金を主成分とするもので同様の特性が得られた。次いで、Au合金、Ag合金、Cu合金、またはこれに近い組成で多数回書き換え時の書き換え特性の向上が見られた。

(中間層、基板材料等)

本実施例では、中間層5を(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀より形成しているが、中間層5の(ZnS)–(SiO₂)におけるZnSのmo1比は70mo1%以上、90mo1%以下が好ましい。ZnSが90mo1%を超えると結晶粒径のばらつきによるノイズが発生し、10万回の書き換えを行った場合ジッターが4%以上増加するためである。

また、ZnSはスパッタレートが大きく、ZnSが多いと製膜時間を短縮でき、中間層全体の70mo1%以上がZnSからなるとこの層の製膜時間を1/2以

下に低減することができる。製膜時間が長くなるが、 SiO_2 、 Al_2O_3 のいずれか1つに近い組成あるいはそれらの混合組成の層にすると、線速度を1.2倍に上げた場合でも30dB以上とDC消去比を大きくできる。

- また、 $\text{Si}-\text{N}$ 系材料、 $\text{Si}-\text{O}-\text{N}$ 系材料、 SiO_2 、 SiO 、 TiO_2 、
 5 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 CeO_2 、 La_2O_3 、 In_2O_3 、 GeO 、 GeO_2 、
 PbO 、 SnO 、 SnO_2 、 BeO 、 Bi_2O_3 、 TeO_2 、 WO_2 、 WO_3 、
 Sc_2O_3 、 Ta_2O_5 、 ZrO_2 、 Cu_2O 、 MgO などの酸化物、 TaN 、
 AlN 、 BN 、 Si_3N_4 、 GeN 、 $\text{Al}-\text{Si}-\text{N}$ 系材料（例えば
 AlSiN_2 ）などの窒化物、 ZnS 、 Sb_2S_3 、 CdS 、 In_2S_3 、
10 Ga_2S_3 、 GeS 、 SnS_2 、 PbS 、 Bi_2S_3 などの硫化物、 SnSe_2 、
 Sb_2Se_3 、 CdSe 、 ZnSe 、 In_2Se_3 、 Ga_2Se_3 、 GeSe 、
 GeSe_2 、 SnSe 、 PbSe 、 Bi_2Se_3 などのセレン化物、 CeF_3 、
 MgF_2 、 CaF_2 などの弗化物、あるいは Si 、 Ge 、 TiB_2 、 B_4C 、 B 、
 C 、または、上記の材料に近い組成のものを用いてよい。また、これらの混合
15 材料の層やこれらの多重層でもよい。

- これら化合物における元素比は、例えば酸化物、硫化物において金属元素と酸素元素の比、または金属元素と硫化物元素については、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、
 La_2O_3 は2:3、 SiO_2 、 ZrO_2 、 GeO_2 は1:2、 Ta_2O_5 は
2:5、 ZnS は1:1という比をとるかその比に近いことが好ましいが、その
20 比から外れても同様の効果は得られる。上記整数比から外れている場合、例
えれば $\text{Al}-\text{O}$ は Al と O の比率が Al_2O_3 から Al 量で±10原子%以下、
 $\text{Si}-\text{O}$ は Si と O の比率が SiO_2 から Si 量で±10原子%以下等、金属元
素量のずれが10原子%以下が好ましい。10原子%以上ずれると、光学特性が
変化するため、変調度が10%以上低下した。
- 25 中間層5および中間層5の代わりの材料は、各中間層全原子数の90%以上で
あることが好ましい。上記材料以外の不純物が10原子%以上になると、書き換
え回数が5割以上減る等、書き換え特性の劣化が見られた。
- 中間層の膜厚が0nmの場合、すなわち中間層を省略することもでき、この場
合は1層少なくなるため情報記録媒体の作製が容易になるが、反射層材料の記録

膜中への拡散が生じ、消え残りが増加し、10万回書き換え時のジッターが13%を超える。また、10nmより薄いと記録感度が5%以上低下する。さらに、記録膜の流動を抑えるためには、40nm以下とすることが好ましく、10万回書き換え時の後エッジのジッターを13%以下に抑制できた。30nm以下では5 10%以下に抑制できた。これより、中間層膜厚を10~30nmとすると記録・再生特性がより良くなり、好ましい。

本実施例では、表面に直接、トラッキング用の溝を有するポリカーボネート基板1を用いているが、その代わりに、ポリオレフィン、エポキシ、アクリル樹脂、紫外線硬化樹脂層を表面に形成した化学強化ガラスなどを用いてもよい。

10 また、トラッキング用の溝を有する基板とは、基板表面全てまたは一部に、深さが記録・再生波長を入としたとき、 $\lambda / 10n'$ （n'は基板材料の屈折率）以上ある溝を持つ基板である。溝は一周で連続的に形成されていても、途中分割されていてもよい。また、その溝幅は場所により異なっていてもよい。溝部の存在しない、サンプルサーボフォーマットの基板、他のトラッキング方式、その他のフォーマットによる基板等でも良い。溝部とランド部の両方に記録・再生ができるフォーマットを有する基板でも、どちらか一方に記録を行うフォーマットの基板でも良い。ディスクサイズも12cmに限らず、13cm, 3.5", 2.5"等、他のサイズでも良い。ディスク厚さも0.6mmに限らず、1.2mm, 0.8mm等、他の厚さでも良い。

20 本実施例では、まったく同様の方法により、2つのディスク部材を作製し、接着剤層を介して、前記第1および第2のディスク部材の第2反射層7, 7'同士を貼り合わせているが、第2のディスク部材の代わりに別の構成のディスク部材、または保護用の基板などを用いてもよい。貼り合わせに用いるディスク部材または保護用の基板の紫外線波長領域における透過率が大きい場合、紫外線硬化樹脂25によって貼り合わせを行うこともできる。その他の方法で貼り合わせを行ってもよい。

本実施例では、2つのディスク部材を作製し、接着剤層を介して、前記第1および第2のディスク部材の第2反射層7, 7'同士を貼り合わせているが、貼り合わせ前に前記第1および第2のディスク部材の第2反射層7, 7'上に紫外線

硬化樹脂を厚さ約 $10\text{ }\mu\text{m}$ 塗布し、硬化後に貼り合わせを行うと、エラーレートがより低くできる。

(各層の膜厚、材料)

各層の膜厚、材料についてはそれぞれ単独の好ましい範囲をとるだけでも記録5・再生特性等が向上するが、それぞれの好ましい範囲を組み合わせることにより、さらに効果が上がる。

(2) 実施例 2

(構成、製法)

反射層が1層のみからなる、従来のディスク状情報記録媒体の構造断面図を図10 2に示した。この媒体は作製方法は同様で、ポリカーボネイト基板1上に、
 $(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$ 膜よりなる保護層9を膜厚約 95 nm に、
 $Ge_{18}Sb_{26}Te_{56}$ 記録膜4を膜厚約 18 nm 、 $(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$ 膜よりなる中間層5を膜厚約 20 nm 、 $Al_{95}Cr_5$ 膜からなる反射層10を膜厚約 200 nm に順次形成し、同様に作成した2つのディスク部材を貼り合わ15せて図2に示すディスク状情報記録媒体を得た。

(記録・再生特性)

初期結晶化、記録・消去・再生等については、実施例1と同様の方法で行った。

本実施例の従来構造の情報記録媒体では、記録・消去を繰り返した時に、図4に示すように、書き換え $2 \sim 10$ 回で実施例1に記載の情報記録媒体に比べてジ20ッターが大きく増加した。また、記録膜が流動して記録始端部で膜材料が不足し、終端部で蓄積することによる再生信号波形の大きなひずみが起こる領域の幅を調べたところ、始端部で 20 Byte 、終端部で 30 Byte と特に終端部で劣化が生じた。

(情報記録媒体の分光特性)

25 上記ディスク部材と同じ構成で、基板をガラスに変えた以外は同様のテストピースを2枚作製し、分光特性を調べた。実施例1と同様の測定を行うと、as-depo状態または結晶状態で記録・再生波長 100 nm 前後の反射率変化は5%以上になった。

(3) 実施例 3

(構成、製法)

実施例1の記録膜4において $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{26}\text{Te}_{56}$ を $\text{Ag}_2\text{Ge}_{16}\text{Sb}_{26}\text{Te}_{56}$ に変えた以外は実施例1と同様にして、以下の情報記録媒体を作成した。すなわち、実施例3における情報記録媒体は、直径12cm、厚さ0.6mmで表面に
 5 連続溝を有するポリカーボネイト基板1上に、 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 膜よりなる第1保護層2を膜厚約90nm形成した。次に、 Al_2O_3 膜よりなる第2保護層3を膜厚約5nm、 $\text{Ag}_2\text{Ge}_{16}\text{Sb}_{26}\text{Te}_{56}$ 記録膜4を膜厚約18nm、 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 膜よりなる中間層5を膜厚約20nm、
 A_{1.4}C_{0.6}膜からなる第1反射層6を膜厚約70nm、A_{1.9}T_{1.1}膜からなる第2反射層7を膜厚約70nmに順次形成した。積層膜の形成はマグネットロン・スパッタリング装置により行った。こうして第1のディスク部材を得た。
 他方、全く同様の方法により、第1のディスク部材と同じ構成を持つ第2のディスク部材を得た。第2のディスク部材は、直径12cm、厚さ0.6mmの基板1'上に順に膜厚約90nmの $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 膜よりなる第1保護層2'、膜厚約5nmの Al_2O_3 膜よりなる第2保護層3'、膜厚約18nmの $\text{Ag}_2\text{Ge}_{16}\text{Sb}_{26}\text{Te}_{56}$ よりなる記録膜4'、膜厚約20nmの $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 膜よりなる中間層5'、膜厚約70nmのA_{1.4}C_{0.6}膜よりなる第1反射層6'、膜厚約70nmのA_{1.9}T_{1.1}膜からなる第2反射層7'を積層した。
 20 その後、前記第1のディスク部材および第2のディスク部材をそれぞれの第2反射層7、7'同士を接着剤層8を介して貼り合わせ、ディスク状情報記録媒体を得た。

(記録・再生特性)

記録・再生特性は実施例1と同様の方法で調べたところ、 $\text{Ag}-\text{Ge}-\text{Sb}-\text{Te}$ 記録膜では $\text{Ge}-\text{Sb}-\text{Te}$ に比べて、多数回の書き換えを行った場合に前エッジのジッターが5%以上増加する書き換え回数が2倍に向上することがわかった。

(記録膜組成)

本実施例で記録膜4、4'に用いた記録膜の組成をSb、Te量を一定にし、

GeとAg量を変化させ、5回書き換え後の前エッジのジッター(σ/T_w)を測定したところ次のようになった。また、ジッターが5%以上増加する書き換え回数を調べた。

記録膜組成	ジッター(%)	書き換え回数
5 Ge ₁₈ Sb ₂₆ Te ₅₆	9	1倍
Ag ₁ Ge ₁₇ Sb ₂₆ Te ₅₆	10	1.5倍
Ag ₂ Ge ₁₆ Sb ₂₆ Te ₅₆	11	2倍
Ag ₄ Ge ₁₄ Sb ₂₆ Te ₅₆	12	2倍
Ag ₆ Ge ₁₂ Sb ₂₆ Te ₅₆	20	—
10 Ag ₈ Ge ₁₀ Sb ₂₆ Te ₅₆	30	—

これより、Agを少量添加すると書き換え可能回数が向上する。しかし、Ag量を増加させるにつれて、ジッターが増加することがわかった。従って、消去比が良好な特性を示すzの範囲は $0 \leq w \leq 0.06$ で、より良好な特性を示す範囲は $0 \leq z \leq 0.04$ である。

- 15 Agの代わりに記録膜へ添加する元素としては、
 Na, Mg, Al, P, S, Cl, L, Ca, Sc, Zn, Ga, As, Se,
 Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ru, Rh, Cd, In, Sn, I, Cs,
 Ba, La, Hf, Ta, Re, Os, Ir, Hg, Tl, Pb, Th, U,
 Cr, W, Mo, Pt, Co, Ni, Pd, Si, Au, Cu, V, Mn, Fe,
 20 Ti, Biのいずれかのうちの少なくとも一つを置き換えると、多数回書き換え時のジッター上昇が起きにくいことがわかった。

- これらのなかで特に、Agを添加すると、Ge-Sb-Teに比べ記録感度も1割向上し、Cr, W, Moのいずれかのうち少なくとも1つを添加するとGe-Sb-Teに比べて、多数回の書き換えを行った場合にジッターが5%以上増加する書き換え回数が3倍以上に向上し、Pt, Co, Pdのいずれかのうち少なくとも1つを添加すると、Ge-Sb-Teに比べ結晶化温度が50°C以上高くなる効果がみられた。

また、記録膜中の不純物元素が記録膜成分の2原子%を超えると1回書き換え後の前エッジまたは後エッジのジッターが10%を超えることがわかった。さら

に不純物元素が 5 原子%を超えるとジッターが 13 %以上になることがわかった。したがって、記録膜中の不純物元素が記録膜成分の 5 原子%以下が書き換え特性の劣化を少なく出来、好ましい。2 原子%以下であるとさらに好ましかった。

- 本実施例で記録膜 4、4' に用いた記録膜の膜厚を変化させ、10 回書き換え 5 後および 10 万回書き換え後のジッター (σ / Tw) を測定したところ次のように なった。記録膜膜厚 (nm) に対し、10 回書き換え後については前エッジまたは後エッジのジッターの悪い方の値 (%) を、10 万回書き換え後については前エッジのジッター値 (%) を示した。

記録膜膜厚 10 回書換後のジッター 10 万回書換後のジッター

10	8	16	—
	10	12	—
	13	10	10
	18	9	10
	20	10	10
15	30	—	13
	40	—	17

書き換え後のジッターが増加し、また厚くすると、10 万回書き換え後が増加することがわかった。これより、記録膜膜厚は 10 nm 以上、30 nm 以下が好ましく、13 nm 以上、20 nm 以下であればより好ましい。

- 20 本実施例に記載していない事項は実施例 1 と同様である。

(4) 実施例 4

(構成、製法)

- 実施例 1 の第 1 保護層 2、において $(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$ を 25 $(Al_2O_3)_{50}(ZnS)_{30}(SiO_2)_{20}$ に変え、第 2 保護層を除いた以外は実施例 1 と同様にして、以下の情報記録媒体を作成した。すなわち、実施例 3 における情報記録媒体は、直径 12 cm、厚さ 0.6 mm で表面に連続溝を有するポリカーボネイト基板 1 上に、
 $(Al_2O_3)_{70}(ZnS)_{10}(SiO_2)_{20}$ よりなる第 1 保護層 2 を膜厚約 9
5 nm、 $Ge_{18}Sb_{26}Te_{56}$ 記録膜 4 を膜厚約 18 nm、

(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀膜よりなる中間層5を膜厚約20nm、

Al₇₅Ti₂₅膜からなる第1反射層6を膜厚約100nm、Al₉₉Ti₁膜からなる第2反射層7を膜厚約100nmに順次形成した。積層膜の形成はマグネットロン・スペッタリング装置により行った。こうして第1のディスク部材を得た。

- 5 他方、全く同様の方法により、第1のディスク部材と同じ構成を持つ第2のディスク部材を得た。第2のディスク部材は、直径12cm、厚さ0.6mmの基板1'上に順に膜厚約95nmの(Al₂O₃)₇₀(ZnS)₁₀(SiO₂)₂₀よりなる第1保護層2'を膜厚約95nm、膜厚約18nmのGe₁₈Sb₂₆Te₅₆膜よりなる記録膜4'、膜厚約20nmの
- 10 (ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀膜よりなる中間層5'、膜厚約70nmのAl₉₄Cr₆膜よりなる第1反射層6'、膜厚約70nmのAl₉₉Ti₁膜からなる第2反射層7'を積層した。

- その後、前記第1のディスク部材および第2のディスク部材をそれぞれの第2反射層7、7'同士を接着剤層8を介して貼り合わせ、図1に示すディスク状情
- 15 報記録媒体を得た。

(記録・再生特性)

- 記録・再生特性は実施例1と同様の方法で調べた。保護層材料が(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀からなる従来ディスクでは、10万回書き換え後に生じる反射率レベルの変化が20%以上生じていたのに対して、本実施例のディ
- 20 スクでは、10%以下に低減できることがわかった。しかし、記録感度は約5%低下した。

- また、本実施例のディスクでは(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀を(Al₂O₃)₇₀(ZnS)₁₀(SiO₂)₂₀に変え、第2保護層を除いたことにより、実施例1のディスクに比べてディスク作製時間が1層分短縮できた。

25 (保護層)

- 本実施例では、第1保護層2を(Al₂O₃)₇₀(ZnS)₁₀(SiO₂)₂₀より形成しているが、保護層成分の70mo1%以上がAl-Oであると反射率レベル低下が5%以下で抑制できるため、好ましい。また、ZnSはスペッタレートが大きく、ZnSが多いと製膜時間を短縮でき、保護層全体の70mo1%

以上がZnSからなると保護層の製膜時間を1/2以下に低減することができる。

(Al₂O₃)₇₀(ZnS)₁₀(SiO₂)₂₀混合材料中のAl₂O₃に代わる材料としては、SiO₂またはAl₂O₃とSiO₂の混合材料が好ましい。

次いで、Ta₂O₅、その次に、ZrO₂-Y₂O₃、これらとAl₂O₃、

5 SiO₂の混合材料が好ましい。上記混合材料中のAl₂O₃に代わりにCr₂O₃、CrO、などのCr-O系材料、Co₂O₃、CoO、などのCo-O系材料、あるいはこれらに近い組成の材料、あるいはこれらの混合材料を用いると保護層と記録膜の間の接着力が強くなり好ましかった。

また、(ZnS)₃₀(SiO₂)₂₀に代わる材料としては、ZnSとSiO₂の混合比を換えたもの、Si-N系材料、Si-O-N系材料、SiO₂、SiO、TiO₂、Al₂O₃、Y₂O₃、CeO₂、La₂O₃、In₂O₃、GeO、GeO₂、PbO、SnO、SnO₂、BeO、Bi₂O₃、TeO₂、WO₂、WO₃、Sc₂O₃、Ta₂O₅、ZrO₂、Cu₂O、MgOなどの酸化物、TaN、AlN、BN、Si₃N₄、GeN、Al-Si-N系材料15(例えばAlSiN₂)などの窒化物、ZnS、Sb₂S₃、CdS、In₂S₃、Ga₂S₃、GeS、SnS₂、PbS、Bi₂S₃などの硫化物、SnSe₂、Sb₂Se₃、CdSe、ZnSe、In₂Se₃、Ga₂Se₃、GeSe、GeSe₂、SnSe、PbSe、Bi₂Se₃などのセレン化物、CeF₃、MgF₂、CaF₂などの弗化物、あるいはSi、Ge、TiB₂、20B₄C、B₄C、B、C、または、上記の材料に近い組成のものを用いてもよい。また、これらの混合材料の層やこれらの多重層でもよい。

また、このような保護層の場合、保護層全体の膜厚は80~110nmが記録時の変調度を大きくすることができ好ましい。

実施例3に示した記録膜と本実施例の保護層を組み合わせると、両方の効果が25見られる。

また、本発明に示した構造のディスクだけでなく、従来構造のディスク、その他に保護層を有する相変化ディスクにおいても、本実施例に記載した保護層を設けることにより、多数回書き換え時に生じる反射率レベル変化を低減する効果が見られる。

本実施例に記載していない事項は実施例 1, 3 と同様である。

(5) 実施例 5

(構成、製法)

実施例 1 の第 1 反射層 6、において $\text{Al}_{94}\text{Cr}_6$ を $\text{Al}_{90}\text{Ti}_{10}$ に、第 2 反射層 7、において $\text{Al}_{99}\text{Ti}_1$ を $\text{Al}_{98}\text{Ti}_2$ に変えた以外は実施例 1 と同様にして、以下の情報記録媒体を作成した。

- すなわち、実施例 4 における情報記録媒体は、直径 12 cm、厚さ 0.6 mm で表面に連続溝を有するポリカーボネイト基板 1 上に、順に膜厚約 90 nm の $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 膜よりなる第 1 保護層 2、膜厚約 5 nm の Al_2O_3 よりなる第 2 保護層 3、 $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{26}\text{Te}_{56}$ 記録膜 4 を膜厚約 18 nm、 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 膜よりなる中間層 5 を膜厚約 20 nm、 $\text{Al}_{90}\text{Ti}_{10}$ 膜からなる第 1 反射層 6 を膜厚約 100 nm、 $\text{Al}_{98}\text{Ti}_2$ 膜からなる第 2 反射層 7 を膜厚約 100 nm に順次形成した。積層膜の形成はマグネットロン・スペッタリング装置により行った。こうして第 1 のディスク部材を得た。
- 他方、全く同様の方法により、第 1 のディスク部材と同じ構成を持つ第 2 のディスク部材を得た。こうしてまったく同様の方法により得た第 1 のディスク部材および第 2 のディスク部材の第 2 反射層 6、6' 同士を貼り合わせ、ディスク状情報記録媒体を得た。

(記録・再生特性)

- 記録・再生特性を実施例 1 と同様の方法で調べたところ、実施例 1 と同様に、従来構造ディスクに比べてジッター値を低くできるなどの効果がみられることがわかった。

(反射層)

- 本実施例で第 1 反射層 6 に用いた $\text{Al}-\text{Ti}$ の代わりの第 1 反射層の材料としては、 $\text{Al}-\text{Cr}$, $\text{Al}-\text{Ag}$, $\text{Al}-\text{Cu}$, 等 Al 合金を主成分とするものが好ましい。

Al 合金の場合、 Al 合金中の Al 以外の元素の含有量は 5 原子%以上 30 原子%以下の範囲にすると、多数回書き換え時の特性がより良好になる。また、上記以外の Al 合金でも同様の特性が得られた。

次いで、Au, Ag, Cu, Ni, Fe, Co, Cr, Ti, Pd, Pt, W, Ta, Mo, Sb, Bi, Dy, Cd, Mn, Mg, Vの元素単体、またはAu合金、Ag合金、Cu合金、Pd合金、Pt合金、Sb-Bi、SUS、Ni-Cr、などこれらを主成分とする合金、あるいはこれら同志の合金よりなる層を
5 用いてもよいし、それらの層よりなる多重層を用いてもよいし、これらと酸化物などの他の物質との複合層、これらと他の金属などの他の物質との複合層などを用いてもよい。

この中で、Cu合金、Al合金、Au合金、等のように、反射率が大きいものは、変調度が大きくなり、再生特性が良好である。Ag合金、等も同様な特性が
10 見られる。この場合の主成分となるCu, Au, Ag等の主成分以外の元素の含有量は5原子%以上30原子%以下の範囲にすると、より良くなつた。

本実施例で第2反射層7に用いたAl-Tiの代わりの第2反射層の材料としては、Al-Ti, Al-Ag, Al-Cu, Al-Cr等Al合金を主成分とするものが好ましい。Alも使用可能である。

15 Al合金の場合、Al合金中のAl以外の元素の含有量は0.5原子%以上4原子%以下の範囲にすると、書き換え特性が良好になり、1原子%以上2原子%以下の範囲ではより良好になることがわかつた。また、上記以外のAl合金でも同様の特性が得られた。

次いで、Au, Ag, Cu, Al, Ni, Fe, Co, Cr, Ti, Pd,
20 Pt, W, Ta, Mo, Sb, Bi, Dy, Cd, Mn, Mg, Vの元素単体、またはAu合金、Ag合金、Cu合金、Pd合金、Pt合金、Sb-Bi、SUS、Ni-Cr、などこれらを主成分とする合金、あるいはこれら同志の合金よりなる層を用いてもよいし、それらの層よりなる多重層を用いてもよいし、これらと酸化物などの他の物質との複合層、これらと他の金属などの他の物質と
25 の複合層などを用いてもよい。

この中で、Cu、Al、Au、Cu合金、Al合金、Au合金、等のように、熱伝導率が大きいものは、ディスクが急冷されやすく書き換え特性が良好である。Ag, Ag合金、等も同様な特性が見られる。この場合の主成分となるCu, Au, Ag等以外の元素の含有量は0.5原子%以上4原子%以下の範囲にする

と、書き換え特性が良好になり、1原子%以上2原子%以下の範囲ではより良好になることがわかった。

また、第1反射層材料と第2反射層材料の屈折率（n）および消衰係数（k）を調べたところ、第1反射層のnが第2反射層のnより大きく、第1反射層のk₅が第2反射層のkより小さいと10万回書き換え時のジッター増加を4%以内に抑制できた。

第1反射層および第2反射層の材料は、各反射層全原子数の95%以上であることが好ましい。上記材料以外の不純物が5原子%以上になると、書き換え回数が1/2以下になる等、書き換え特性の劣化が見られた。

10 第1反射層の膜厚は強度と熱拡散を大きくする点より30nm以上、作製時間を少なくする点から150nm以下が好ましい。40nm~120nmとするとより好ましい。

15 第2反射層の膜厚は強度と熱拡散を大きくする点より30nm以上、作製時間を少なくする点から150nm以下が好ましい。40nm~120nmとするとより好ましい。

(第1反射層材料と第2反射層材料の組み合わせ)

第1反射層材料、第2反射層材料については本実施例に述べた材料が使用できるが、これらの組み合わせを選ぶことによって、10万回書き換え時のジッター増加を4%以下に抑制でき、書き換え特性が向上することがわかった。好ましい組み合わせは、例えば第1反射層がAl₉₄Cr₆膜および第2反射層がAl₉₉Ti₁、第1反射層がAl₉₀Ti₁₀膜および第2反射層がAl₉₈Ti₂、第1反射層がAl₇₅Ti₂₅膜および第2反射層がAl₉9Ti₁、等第1反射層と第2反射層膜中に含有される主成分元素が同じで、主成分元素のAl以外の元素について、第2反射層の含有量が第1反射層の含有量より多い場合である。

Al-TiとAl-Tiの組み合わせ、Al-CrとAl-Crの組み合わせでも、また、Al-Ti、Al-Cr以外にも、Al-Ag、Al-Cu等Al合金を主成分とするもので同様の特性が得られた。次いで、Au合金、Ag合金、Cu合金、またはこれに近い組成で多数回書き換え時の書き換え特性の向上が見

られた。

このなかで、第1反射層がAl₉₀Ti₁₀膜および第2反射層がAl₉₈Ti₂にあらわされるように主成分以外の元素が同じ場合、記録膜から反射層へ熱が逃げやすくなるため、10回書き換え後のジッターにおいて、前エッジのジッターと5 後エッジのジッターの両方が低くなる記録パワーマージンが5%広くなる。

本実施例に記載していない事項は実施例1、3~4と同様である。

(6) 実施例6

(構成、製法)

実施例5の第1保護層2において(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀を30nmの10 Al₂O₃と50nmの(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀に変えた以外は実施例1と同様にして、以下の情報記録媒体を作成した。

すなわち、実施例4における情報記録媒体は、直径12cm、厚さ0.6mmで表面に連続溝を有するポリカーボネイト基板1上に、順に膜厚約30nmのAl₂O₃と50nmの(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀膜よりなる第1保護層2、15 膜厚約5nmのAl₂O₃よりなる第2保護層3、Ge₁₈Sb₂₆Te₅₆記録膜4を膜厚約18nm、(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀膜よりなる中間層5を膜厚約20nm、Al₉₀Ti₁₀膜からなる第1反射層6を膜厚約100nm、Al₉₉Ti₁膜からなる第2反射層7を膜厚約100nmに順次形成した。積層膜の形成はマグネットロン・スペッタリング装置により行った。こうして第1のデ20 ィスク部材を得た。

他方、全く同様の方法により、第1のディスク部材と同じ構成を持つ第2のディスク部材を得た。第2のディスク部材は、直径12cm、厚さ0.6mmの基板1'上に順に膜厚約30nmのAl₂O₃と50nmの(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀膜よりなる第1保護層2'、膜厚約5nmの25 Al₂O₃膜よりなる第2保護層3'、膜厚約18nmのGe₁₈Sb₂₆Te₅₆膜よりなる記録膜4'、膜厚約20nmの(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀膜よりなる中間層5'、膜厚約100nmのAl₉₀Ti₁₀膜よりなる第1反射層6'、膜厚約100nmのAl₉₉Ti₁膜からなる第2反射層7'を積層した。

こうしてまったく同様の方法により得た第1のディスク部材および第2のディ

スク部材の第2反射層6、6'同士を貼り合わせ、ディスク状情報記録媒体を得た。

(記録・再生特性)

記録・再生特性は実施例1と同様の方法で調べた。本実施例のディスクでは、
 5 第1保護層2の材料が $(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$ からなるディスクに比べて、
 基板付近の熱拡散が容易になり基板における熱変形を抑制でき、書き換え時のジ
 ッター上昇を1%以内に抑制できる。加えて、第2保護層により、10万回書き
 換え後に生じる反射率レベルの変化を約3%以下に低減できた。このように、3
 層の構成では、第1保護層を2層にした効果と第2保護層を設けた効果の両方が
 10 得られるため、作製時間は長くなるが、書き換え特性が良好になり、さらに好ま
 しい。

(保護層材料等)

本実施例では、第1保護層2を Al_2O_3 と $(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$ およ
 び第2保護層3を Al_2O_3 により形成している。
 15 第1保護層2の $(ZnS)-(SiO_2)$ における ZnS のmol比は
 70mol%以上、90mol%以下が好ましい。

第1保護層2の $(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$ に代わる材料としては、 $Si-N$
 系材料、 $Si-O-N$ 系材料、 SiO_2 、 SiO 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、
 Y_2O_3 、 CeO_2 、 La_2O_3 、 In_2O_3 、 GeO 、 GeO_2 、 PbO 、
 20 SnO 、 SnO_2 、 BeO 、 Bi_2O_3 、 TeO_2 、 WO_2 、 WO_3 、
 Sc_2O_3 、 Ta_2O_5 、 ZrO_2 、 Cu_2O 、 MgO などの酸化物、 TaN 、
 AlN 、 BN 、 Si_3N_4 、 GeN 、 $Al-Si-N$ 系材料（例えば
 $AlSiN_2$ ）などの窒化物、 ZnS 、 Sb_2S_3 、 CdS 、 In_2S_3 、
 Ga_2S_3 、 GeS 、 SnS_2 、 PbS 、 Bi_2S_3 などの硫化物、 $SnSe_2$ 、
 25 Sb_2Se_3 、 $CdSe$ 、 $ZnSe$ 、 In_2Se_3 、 Ga_2Se_3 、 $GeSe$ 、
 $GeSe_2$ 、 $SnSe$ 、 $PbSe$ 、 Bi_2Se_3 などのセレン化物、 CeF_3 、
 MgF_2 、 CaF_2 などの弗化物、あるいは Si 、 Ge 、 TiB_2 、 B_4C 、 B 、
 C 、または、上記の材料に近い組成のものを用いてもよい。また、これらの混合
 材料の層やこれらの多重層でもよい。

第1保護層2のAl₂O₃に代わる材料としては、MgO、BeO、AlN、BN、B₄Cが好ましい。次いで、

Ta₂O₅、SiO₂、ThO₂、TiO₂、SiCが好ましい。また、この層の膜厚を5nm以上とすると10万回書き換え時の反射率レベル変化を10%以下に、20nm以上とすると反射率レベル変化を5%以下に抑制できた。さらに、70nm以上では保護層の作製時間が長くなり、2行程以上に分ける、またはスパッタリング用の真空室を2室以上設ける等、形成時間が倍増した。また、50nm以下にすると、他の層の形成時間より短くなるため全体の形成時間に影響を与えるにすむ。これより5~70nmが好ましく、20~50nmがより好ましい。

第2保護層3のAl₂O₃に代わる材料としては、SiO₂またはAl₂O₃とSiO₂の混合比を換えたもの、次いで、Ta₂O₅、その次にZrO₂—Y₂O₃、が好ましい。これら化合物における元素比は、例えば酸化物、硫化物において金属元素と酸素元素の比、または金属元素と硫化物元素については、

Al₂O₃、Y₂O₃、La₂O₃は2:3、SiO₂、ZrO₂、GeO₂は1:2、Ta₂O₅は2:5、ZnSは1:1という比をとるかその比に近いことが好ましいが、その比から外れても同様の効果は得られる。上記整数比から外れている場合、例えばAl—OはAlとOの比率がAl₂O₃からAl量で±10原子%以下、Si—OはSiとOの比率がSiO₂からSi量で±10原子%以下等、金属元素量のずれが10原子%以下が好ましい。10原子%以上ずれると、光学特性が変化するため、変調度が10%以上低下した。

また、第2保護層3のAl₂O₃に代わりにCr₂O₃、CrO、などのCr—O系材料、Co₂O₃、CoO、などのCo—O系材料、あるいはこれらに近い組成の材料、あるいはこれらの混合材料を用いると保護層と記録膜の間の接着力が強くなり好ましかった。またNi—O系材料、あるいはこれらの混合材料でもよい。

また、この他にGe—N、Si—N、Al—N系材料等窒化物を用いると、結晶化速度が大きくなり、高線速において消え残りが小さくなる効果があった。記録膜材料に窒素を添加して形成した場合も結晶化速度が大きくなつた。

また、このような保護層の場合、第2保護層膜厚は2～30nmが記録感度の低下を10%以下にでき、かつ作製時間が短くできるため、好ましい。3nm以上15nm以下であるとさらに好ましい。保護層全体の膜厚は80～110nmが記録時の変調度を大きくすることができ好ましい。

5 また、本発明に示した構造のディスクだけでなく、従来構造のディスク、その他に保護層を有する相変化ディスクにおいても、保護層材料を本実施例に記載した第1保護層と第2保護層に置き換えるても、多数回書き換え時に生じる反射率レベル変化を低減する効果が見られる。

本実施例に記載していない事項は実施例1、3～5と同様である。

10 (7) 実施例7

(構成、製法)

実施例1の中間層4、において $(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$ を5nmよりなる Al_2O_3 と15nmよりなる $(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$ に変えた以外は実施例1と同様にして、以下の情報記録媒体を作成した。すなわち、実施例6における情報記録媒体は、直径12cm、厚さ0.6mmで表面に連続溝を有するポリカーボネイト基板1上に、順に $(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$ 膜よりなる第1保護層2を膜厚約90nm、 Al_2O_3 膜よりなる第2保護層3を膜厚約5nm、 $Ge_{18}Sb_{26}Te_{56}$ 記録膜4を膜厚約18nm、5nmよりなる Al_2O_3 と15nmよりなる $(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$ からなる中間層5を膜厚約20nm、 $Al_{75}Ti_{25}$ 膜からなる第1反射層6を膜厚約100nm、 $Al_{99}Ti_1$ 膜からなる第2反射層7を膜厚約100nmに順次形成した。積層膜の形成はマグネットロン・スパッタリング装置により行った。こうして第1のディスク部材を得た。

(記録・再生特性)

記録・再生特性は実施例1と同様の方法で調べた。中間層材料が $(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$ からなるディスクでは、記録時の線速度が高くなると、消去比が低下するのに比べて、本実施例のディスクでは、記録時の線速度を約1.2倍まで高くしてもDC消去比を30dB以上に保つことができることがわかった。DC消去比は3T信号を記録した後、DC光で消去した場合の3T信号の変化を求めた。

(中間層)

本実施例では、中間層5を Al_2O_3 と $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ の2層より形成しているが、 Al_2O_3 に代わる材料としては、 SiO_2 または $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 、 SiO_2 に変えた場合は Al_2O_3 に比べて、多数回書き換え時のジッター上昇は増加したが、記録時の線速度を約1.5倍まで高くしてもDC消去比を30dB以上に保つことができた。 SiO_2 または Al_2O_3 が70原子%以上含まれていると、10万回書き換えによる反射率レベル低下を5%以下に抑制できた。90原子%以上含まれている際は3%以下に抑制できた。 Al_2O_3 の変わりとしては、次いで、 Ta_2O_5 、その次に $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ が好ましい。

Al_2O_3 またはそれに変わる層がある場合、中間層の $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ またはそれに変わる材料が拡散するのを防止する効果を持っており、10万回書き換えによる反射率レベル低下を1%以下に抑制できた。 Al_2O_3 またはそれに変わる層のみからなる場合、記録感度が5%低下した。したがって、このように中間層が材料の異なる2つ以上の層からなる場合、作製行程数は増えるが、ノイズ上昇を防ぎ、かつ記録膜への保護層材料拡散を防止するという両方の効果を合わせもつことができ好ましい。

反射層側の中間層および記録膜側の中間層の組み合わせとしては、 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ および Al_2O_3 は、書き換え時の反射率レベル変化が1%以下と小さく、好ましい。 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ および SiO_2 はDC消去比が30dBと消去特性が良好である。 ZnS および SiO_2 、 Al_2O_3 、 Ta_2O_5 、のいずれか1つの組み合わせは変調度が53%以上とれ、大きいことから好ましい。

また、中間層5の Al_2O_3 に代わりに Cr_2O_3 、 CrO 、などのCr-O系材料、 Co_2O_3 、 CoO 、などのCo-O系材料、あるいはこれらに近い組成の材料、あるいはこれらの混合材料を用いると保護層と記録膜の間の接着力が強くなり好ましかった。またNi-O系材料、あるいはこれらの混合材料でもよい。

また、この他にGe-N、Si-N、Al-N系材料等窒化物を用いると、結晶化速度が大きくなり、高線速において消え残りが小さくなる効果があった。記

録膜材料に窒素を添加して形成した場合も結晶化速度が大きくなつた。

- また、 Al_2O_3 、または上記 Al_2O_3 代わる材料と
 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ または上記 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 代わる材料
 との2層にする変わりに両者の混合物とすると、線速度を大きくした際の消去特
 5 性は2層にした場合に比べ悪いが、製膜時間を短縮できる。この場合、 (ZnS)
 $- (\text{Al}_2\text{O}_3) - (\text{SiO}_2)$ では線速1.1倍にした場合に消去比が30dB
 以上となり、製膜時間は1層となるため約1/2となる。消去比が大きくより
 好ましい。中間層中の $\text{Al}-\text{O}$ 量は全原子数の70原子%以上が多数回書き換え
 時の反射率レベル変化を5%以下に小さく出来、より好ましい。
- 10 また、中間層5の $(\text{ZnS}) - (\text{SiO}_2)$ における ZnS のmo1比は70
 mo1%以上、90mo1%以下が好ましい。 ZnS が90mo1%を超えると
 結晶粒径のばらつきによるノイズが発生し、10万回の書き換えを行った場合ジ
 ッターが4%以上増加するためである。
- また、 ZnS はスパッタレートが大きく、 ZnS が多いと製膜時間を短縮でき、
 15 中間層全体の70mo1%以上が ZnS からなるとこの層の製膜時間を1/2以
 下に低減することができる。
- 中間層5の $(\text{ZnS}) - (\text{SiO}_2)$ に代わる材料としては、 Si-N 系材料、
 Si-O-N 系材料、 SiO_2 、 SiO 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、
 CeO_2 、 La_2O_3 、 In_2O_3 、 GeO 、 GeO_2 、 PbO 、 SnO 、
 20 SnO_2 、 BeO 、 Bi_2O_3 、 TeO_2 、 WO_2 、 WO_3 、 Sc_2O_3 、
 Ta_2O_5 、 ZrO_2 、 Cu_2O 、 MgO などの酸化物、 TaN 、 AlN 、
 BN 、 Si_3N_4 、 GeN 、 Al-Si-N 系材料（例えば AlSiN_2 ）などの
 窒化物、 ZnS 、 Sb_2S_3 、 CdS 、 In_2S_3 、 Ga_2S_3 、 GeS 、
 SnS_2 、 PbS 、 Bi_2S_3 などの硫化物、 SnSe_2 、 Sb_2Se_3 、
 25 CdSe 、 ZnSe 、 In_2Se_3 、 Ga_2Se_3 、 GeSe 、 GeSe_2 、
 SnSe 、 PbSe 、 Bi_2Se_3 などのセレン化物、 CeF_3 、 MgF_2 、
 CaF_2 などの弗化物、あるいは Si 、 Ge 、 TiB_2 、 B_4C 、 B_2C 、または、上記の材料に近い組成のものを用いてよい。また、これらの混合材料の層
 やこれらの多重層でもよい。

これら化合物における元素比は、例えば酸化物、硫化物において金属元素と酸素元素の比、または金属元素と硫化物元素については、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 は2:3、 SiO_2 、 ZrO_2 、 GeO_2 は1:2、 Ta_2O_5 は2:5、 ZnS は1:1という比をとるかその比に近いことが好ましいが、その5比から外れていても同様の効果は得られる。上記整数比から外れている場合、例えば $\text{Al}-\text{O}$ は Al と O の比率が Al_2O_3 から Al 量で±10原子%以下、 $\text{Si}-\text{O}$ は Si と O の比率が SiO_2 から Si 量で±10原子%以下等、金属元素量のずれが10原子%以下が好ましい。10原子%以上ずれると、光学特性が変化するため、変調度が10%以上低下した。

10 中間層5および中間層5の代わりの材料は、各中間層全原子数の90%以上であることが好ましい。上記材料以外の不純物が10原子%以上になると、書き換え回数が5割以上減る等、書き換え特性の劣化が見られた。

中間層全体の膜厚が10nmより薄いと記録感度が5%以上低下する。さらに、記録膜の流動を抑えるためには、40nm以下とすることが好ましく、10万回15書き換え時の後エッジのジッターを13%以下に抑制できた。30nm以下では10%以下に抑制できた。これより、中間層膜厚を10~30nmとすると記録・再生特性がより良くなり、好ましい。

実施例5および6に示した保護層を持つディスクと本実施例の中間層を組み合わせると、両方の効果が見られる。実施例3および実施例4に示した第1反射層20と本実施例の中間層を組み合わせると、両者の効果が見られる等、組み合わせると両方の効果が見られる。

本実施例に記載していない事項は実施例1、3~6と同様である。

(8) 実施例8

(構成、製法)

25 実施例1の第1反射層 Al_2Cr_6 膜よりなる第1反射層を Si に変えた以外は実施例1と同様にして、以下の情報記録媒体を作成した。すなわち、実施例7における情報記録媒体は、直径12cm、厚さ0.6mmで表面に連続溝を有するポリカーボネイト基板1上に、 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 膜よりなる第1保護層2を膜厚約90nm、 Al_2O_3 膜よりなる第2保護層3を膜厚約5nm、

$\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{26}\text{Te}_{56}$ 記録膜4を膜厚約18nm、 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 膜よりなる中間層5を膜厚約20nm、Si膜からなる第1反射層6を膜厚約55nm、 $\text{Al}_{99}\text{Ti}_1$ 膜からなる第2反射層7を膜厚約100nmに順次形成した。積層膜の形成はマグнетロン・スパッタリング装置により行った。こうして第15のディスク部材を得た。

他方、全く同様の方法により、第1のディスク部材と同じ構成を持つ第2のディスク部材を得た。その後、前記第1のディスク部材および第2のディスク部材をそれぞれの第2反射層7、7'同士を接着剤層8を介して貼り合わせ、ディスク状情報記録媒体を得た。

10 (記録・再生特性)

記録・再生特性は実施例1と同様の方法で調べた。本実施例のディスクでは、第1反射層を $\text{Al}_{99}\text{Cr}_1$ 膜をSiに変えることにより、変調度が約3%小さくなるが、線速を1.5倍上げた場合のジッター上昇が4%以下と少なく抑えられることがわかった。

15 (第1反射層)

この実施例で第1反射層6に用いたSiの代わりの、第1反射層の材料としてSiにAu, Ag, Cu, Al, Ni, Fe, Co, Cr, Ti, Pd, Pt, W, Ta, Mo, Sb, Bi, Dy, Cd, Mn, Mg, V, Zn, Ga, Tl, Pb, C, B, S, Geを添加すると、反射層の透過率が下がり、吸収率が上がるため、感度低下を防ぐことができる。この場合、第1反射層中のSiが80原子%以下になると吸収率が大きくなりすぎ、線速を1.5倍まで上げるとジッター上昇が4%を超える。

これらの中ではSi-Tiを始めとして、Si-Mo, Si-Alが第1反射層の熱伝導率を上げることができ、かつ光学定数を適当な値とできるため、より好みしい。また、Siへ添加する元素の添加量については、2原子%以上10原子%以下が多数回書き換え時の反射率レベル変化を10%以下に抑制でき、より好みしく、3~6原子%にした場合が特に好みしいことがわかった。

第1反射層の材料は、各反射層全原子数の95原子%以上であることが好みい。上記材料以外の不純物が5原子%以上になると、書き換え回数が1/2以下

になる等、書き換え特性の劣化が見られた。

(情報記録媒体の分光特性)

上記ディスク部材と同じ構成で、基板をガラスに変えた以外は同様のテストピースを2枚作製し、実施例1と同じ方法で分光特性を調べた。

- 5 これより本実施例に述べた第1反射層を持つディスクにおいては波長400 nm～850 nmの範囲において、記録・再生波長前後100 nmの範囲に反射率の極小値が存在することがわかった。

また、SiへTi, Mo, Al, 等の添加を行うことにより、反射率の波長による変化が小さくなる。これにより、初期化機の波長と記録・再生波長が異なっ

- 10 た場合でも、初期化パワーをより高感度化することができ好ましい。記録波長と再生波長が異なる場合においても同様に、記録パワーまたは再生パワーを低減しやすく好ましい。Si-Ge系材料は、記録マーク部分の光吸収率を記録マーク以外の部分の光吸収率より小さくできるので、光吸収率差による消え残りを防止でき、さらに書き換え可能回数が低下しない。

- 15 第1反射層材料としては、この他、Cd-S, In-Seなどの硫化物やZn-Se, Cd-Se, In-Seなどのセレン化物を用いることが出来る。屈折率が3以上であるのが望ましい。ただし、熱伝導率が低いので、10万回書き換えによるジッターの上昇は大きくなる。

本実施例に記載していない事項は実施例1, 3～7と同様である。

- 20 以上説明したように、この発明の情報記録媒体によれば、良好な記録・再生・書き換え特性を保持することが可能となる。

請 求 の 範 囲

1. 基板上に形成された、光の照射を受けて生じる原子配列変化によって情報を記録および／または再生する情報記録用薄膜を記録層として備え、かつ少なくとも1層の保護層を備え、かつ光入射側から保護層、記録層の順に積層され、その次に少なくとも1層の中間層を介して少なくとも1層の反射層が積層された構造を持ち、かつ前記記録層が、

$G_{x-w} S_b, T_{e_z} M_w$

- を満たし、 $0.13 \leq x \leq 0.22$ ，かつ $0.20 \leq y \leq 0.32$ ，かつ $0.510 \leq z \leq 0.60$ ， $w \leq 0.06$ ， $x + y + z = 1$ を満たす範囲にあり，かつ、Mが

Na, Mg, Al, P, S, Cl, L, Ca, Sc, Zn, Ga, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ru, Rh, Cd, In, Sn, I, Cs, Ba, La, Hf, Ta, Re, Os, Ir, Hg, Tl, Pb, Th, U, Ag, Cr, W, Mo, Pt, Co, Ni, Pd, Si, Au, Cu, V, Mn, Fe, Ti, Bi のいずれか1つからなることを特徴とする情報記録媒体。

2. 前記反射層が組成の異なる材料の第1反射層および第2反射層からなることを特徴とする請求項1に記載の情報記録媒体。

3. 前記反射層が屈折率または消衰係数の少なくとも一方が異なる材料の第1反射層および第2反射層からなることを特徴とする請求項1に記載の情報記録媒体。

4. 前記MがAg, Cr, W, Moからなる群から選ばれた少なくとも1元素であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の情報記録媒体。

5. 前記Mが、Pd、Pt, Coからなる群から選ばれた少なくとも1元素であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の情報記録媒体。

6. 前記保護層がZnSを70mol%以上含む層よりなることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の情報記録媒体。

7. 前記保護層が少なくとも全原子数の90%以上が(ZnS) -

(SiO₂)，(ZnS)-(Al₂O₃)，(ZnS)-(Al₂O₃) -

(SiO_2), (ZnS) - (Ta_2O_5), $\text{Si}-\text{N}$ 系材料, $\text{Si}-\text{O}-\text{N}$ 系材料, 酸化物, 窒化物, 硫化物, セレン化物, 弗化物, Si , Ge , TiB_2 , B_4C , B , C , Al_2O_3 , Ta_2O_5 , $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{Cr}-\text{O}$ 系材料, $\text{Co}-\text{O}$ 系材料, $\text{Ni}-\text{O}$ 系材料, $\text{Ge}-\text{N}$ 系材料, $\text{Si}-\text{N}$ 系材料, Al_5-N 系材料のいずれか1つに近い組成, あるいはそれらの混合組成の層を有することを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の情報記録媒体。

8. 前記保護層が $\text{Al}-\text{O}$ を全原子数の70mo1%以上含む材料よりなる層を有することを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の情報記録媒体。

9. 前記保護層が組成の異なる材料の2つの層からなることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の情報記録媒体。

10. 前記保護層が ZnS を70mo1%以上含む膜と $\text{Al}-\text{O}$ または $\text{Si}-\text{O}$ を70mo1%以上含む膜の少なくとも2層よりなることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の情報記録媒体。

11. 前記保護層が ZnS を70mo1%以上含む膜と記録膜との間に $\text{Al}-\text{O}$ または $\text{Si}-\text{O}$ の少なくとも1者を70mo1%以上含む膜を設けたことを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の情報記録媒体。

12. 前記第1反射層の全原子数の95%以上の成分が Al 合金、あるいは Au , Ag , Cu , Ni , Fe , Co , Cr , Ti , Pd , Pt , W , Ta , Mo , Sb , Bi , Dy , Cd , Mn , Mg , V の元素単体、あるいは Au 合金, Ag 合金, Cu 合金, Pd 合金, Pt 合金, Sb-Bi 、 SUS , Ni-Cr を主成分とする合金、あるいはこれら同志の合金からなることを特徴とする請求項2～3のいずれか1項に記載の情報記録媒体。

13. 前記第2反射層の全原子数の95%以上の成分が Al 合金、あるいは Au , Ag , Cu , Ni , Fe , Co , Cr , Ti , Pd , Pt , W , Ta , Mo , Sb , Bi , Dy , Cd , Mn , Mg , V の元素単体、あるいは Au 合金, Ag 合金, Cu 合金, Pd 合金, Pt 合金, Sb-Bi 、 SUS , Ni-Cr を主成分とする合金、あるいはこれら同志の合金からなることを特徴とする請求項2～3のいずれか1項に記載の情報記録媒体。

14. 前記第1反射層および第2反射層の両方が Al , Au , Ag , Cu のう

ちの何れか 1 つを主成分元素とし、第 1 反射層の主成分元素以外の元素の含有量が前記第 2 反射層の主成分元素以外の元素の含有量より多いことを特徴とする請求項 2 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の情報記録媒体。

15. 前記第 1 反射層の屈折率が前記第 2 反射層の屈折率より大きく、前記第 5 1 反射層の消衰係数が前記第 2 反射層の消衰係数より小さいことを特徴とする請求項 2 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の情報記録媒体。

16. 前記第 1 反射層の全原子数の 80 %以上 の成分が S i 、あるいは S i に Au, Ag, Cu, Al, Ni, Fe, Co, Cr, Ti, Pd, Pt, W, Ta, Mo, Sb, Bi, Dy, Cd, Mn, Mg, V, Zn, Ga, Tl, 10 Pb, C, B, S, Ge を添加した材料、あるいは硫化物、セレン化物からなることを特徴とする請求項 2 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の情報記録媒体。

17. 前記第 1 反射層の全原子数の 95 %以上 の成分が S i または S i と金属元素との混合物または化合物からなり、前記第 2 反射層の全原子数の 95 %以上の成分が A l 合金からなることを特徴とする請求項 2 ~ 3 のいずれか 1 項に記載 15 の情報記録媒体。

18. 前記中間層が Z n S を 70 mol % 以上含む層よりなることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の情報記録媒体。

19. 前記中間層の全原子数の 90 %以上が (Z n S) - (A l₂ O₃) , (Z n S) - (S i O₂) , S i O₂ , A l₂ O₃ , (Z n S) - 20 (A l₂ O₃) - (S i O₂) , S i - N 系材料, S i - O - N 系材料, 酸化物, 窒化物, 硫化物, セレン化物, 弗化物, S i , Ge , T i B₂ , B , C , B , C , A l₂ O₃ , T a₂ O₅ , Z r O₂ - Y₂ O₃ , C r - O 系材料, C o - O 系材料, N i - O 系材料, Ge - N 系材料, S i - N 系材料, A l - N 系材料のいずれか 1 つに近い組成あるいはそれらの混合組成の層を有することを特徴とする請 25 求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の情報記録媒体。

20. 前記中間層が A l - O を 70 mol % 以上含む材料よりなる層を有することを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の情報記録媒体。

21. 前記中間層が組成の異なる材料の 2 つの層からなることを特徴とする請 25 求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の情報記録媒体。

22. 前記中間層がZnSを70mol%以上含む膜とAl-OまたはSi-Oの少なくとも1者を70mol%以上含む膜の少なくとも2層よりなることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の情報記録媒体。

23. 前記記録膜の膜厚が10nm以上30nm以下の範囲にあることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の情報記録媒体。

24. 前記保護層の膜厚が80nm以上110nm以下の範囲にあることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の情報記録媒体。

25. 前記中間層の膜厚が10nm以上30nm以下の範囲にあることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の情報記録媒体。

10 26. 前記反射層の膜厚が80nm以上240nm以下の範囲にあることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の情報記録媒体。

27. 前記第1反射層の膜厚が40nm以上120nm以下の範囲にあることを特徴とする請求項2～3のいずれか1項に記載の情報記録媒体。

15 28. 前記第2反射層の膜厚が40nm以上120nm以下の範囲にあることを特徴とする請求項2～3のいずれか1項に記載の情報記録媒体。

29. 基板上に形成された、光の照射を受けて生じる原子配列変化によって情報を記録および／または再生する情報記録用薄膜を記録膜として備え、かつ反射層を備え、かつ記録および／または再生を行う波長を中心として+/-50nm以下の波長範囲において結晶状態および／または非晶質状態の反射率変化が5%以下である情報記録媒体。

30. 基板上に形成された、光の照射を受けて生じる原子配列変化によって情報を記録および／または再生する情報記録用薄膜を記録膜として備え、かつ中間層および反射層を備え、記録膜と中間層との界面で2つに分離した際、中間層側から中間層を通して光を入射した際の前記反射層の反射率が波長が記録および／または再生を行う波長を中心として+/-50nm以下の波長範囲において反射率変化が5%以下である情報記録媒体。

31. 基板上に形成された、光の照射を受けて生じる原子配列変化によって情報を記録および／または再生する情報記録用薄膜を記録膜として備え、かつ中間層および反射層を備え、記録膜と中間層との界面で2つに分離した際、かつ記録

膜側から記録膜を通して光を入射した際の前記保護層の反射率が記録および／または再生を行う波長より 200 nm 短い波長から 100 nm 短い波長の範囲で極小値を持つ情報記録媒体。

32. 記録膜が、

5 $\text{Ge}_{x-w} \text{Sb}_w \text{Te}_z \text{M}_w$

を満たし、 $0.13 \leq x \leq 0.22$, $0.20 \leq y \leq 0.32$, $0.53 \leq z \leq 0.60$, $0 < w \leq 0.06$, $x + y + z = 1$ を満たす範囲にあり、かつ、Mが Na, Mg, Al, P, S, Cl, L, Ca, Sc, Zn, Ga, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ru, Rh, Cd, In, Sn, I, Cs, 10 Ba, La, Hf, Ta, Re, Os, Ir, Hg, Tl, Pb, Th, U, Ag, Cr, W, Mo, Pt, Co, Ni, Pd, Si, Au, Cu, V, Mn, Fe, Ti, Bi の何れか 1 つからなることを特徴とする情報記録媒体。

33. 記録層と、前記記録層に積層された Cr-O 系材料, Co-O 系材料, Ni-O 系材料のいずれか 1 つに近い組成、あるいはそれらの混合組成の層とを 15 具備することを特徴とする情報記録媒体。

34. 記録層と、前記記録層に積層された Ge-N 系材料の層とを具備することを特徴とする情報記録媒体。

1 / 4

FIG. 1

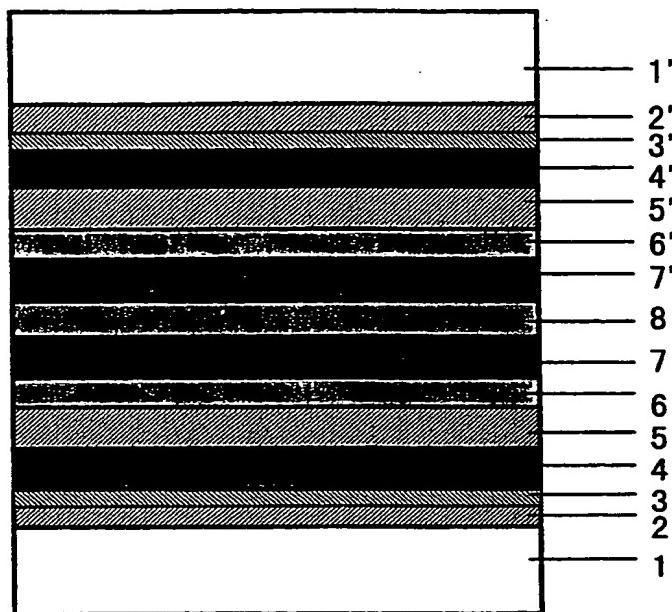
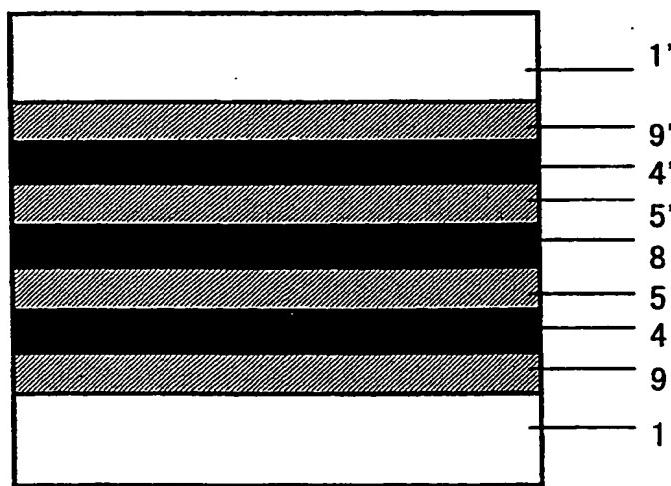
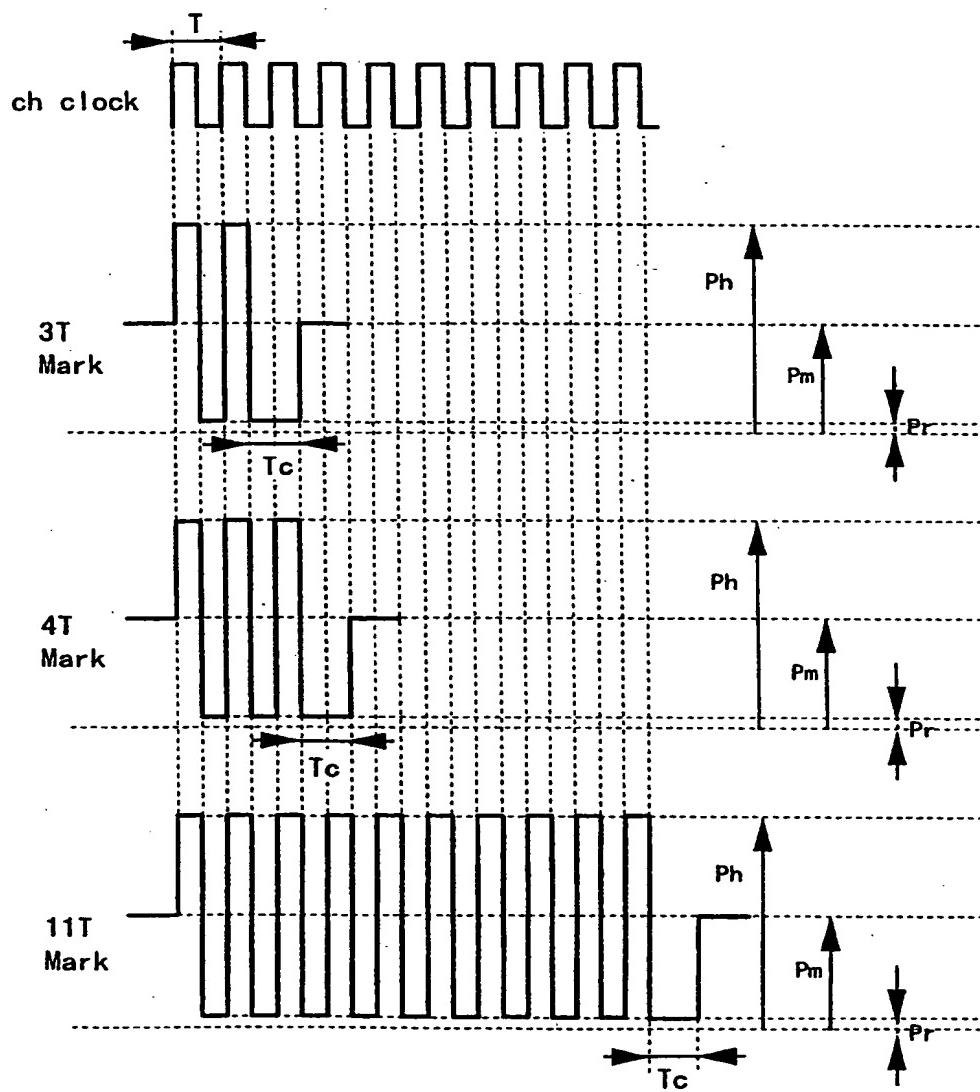


FIG. 2



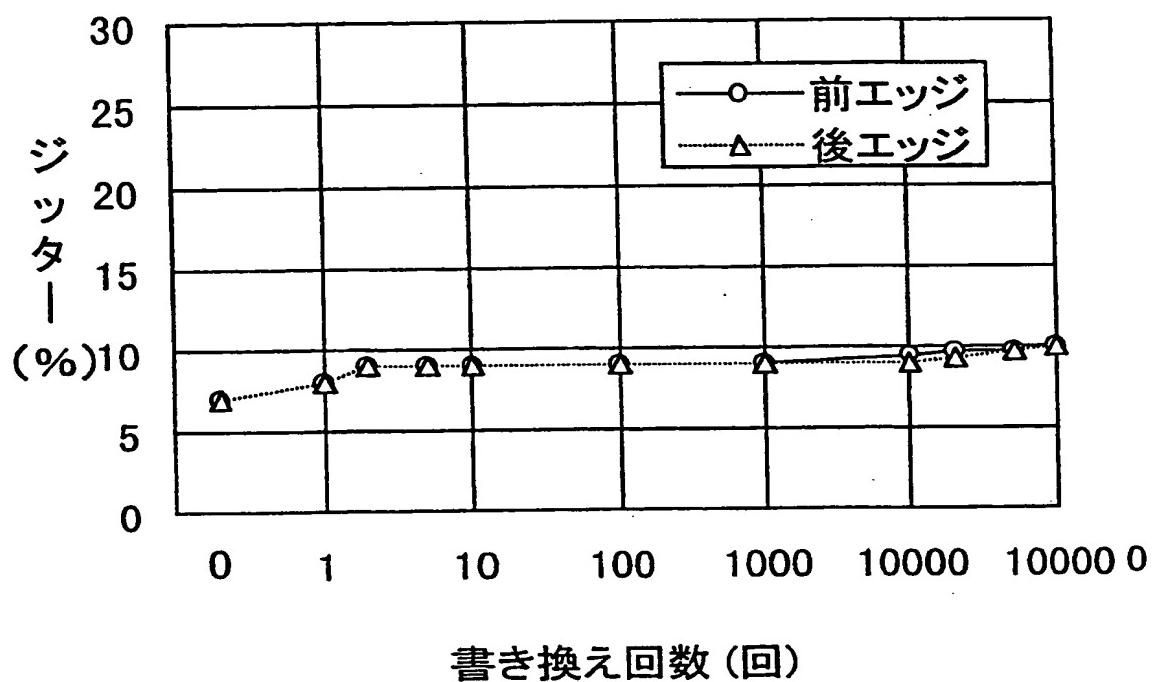
2 / 4

FIG. 3



3 / 4

FIG. 4



4 / 4

FIG. 5

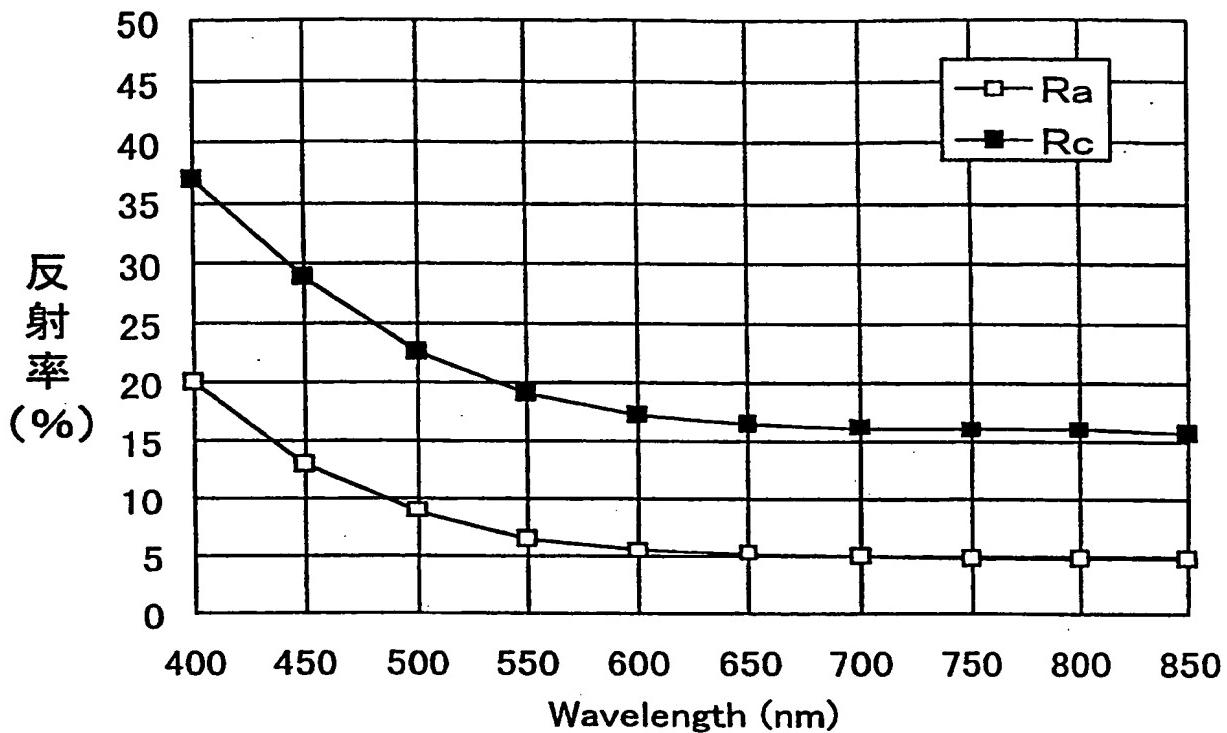
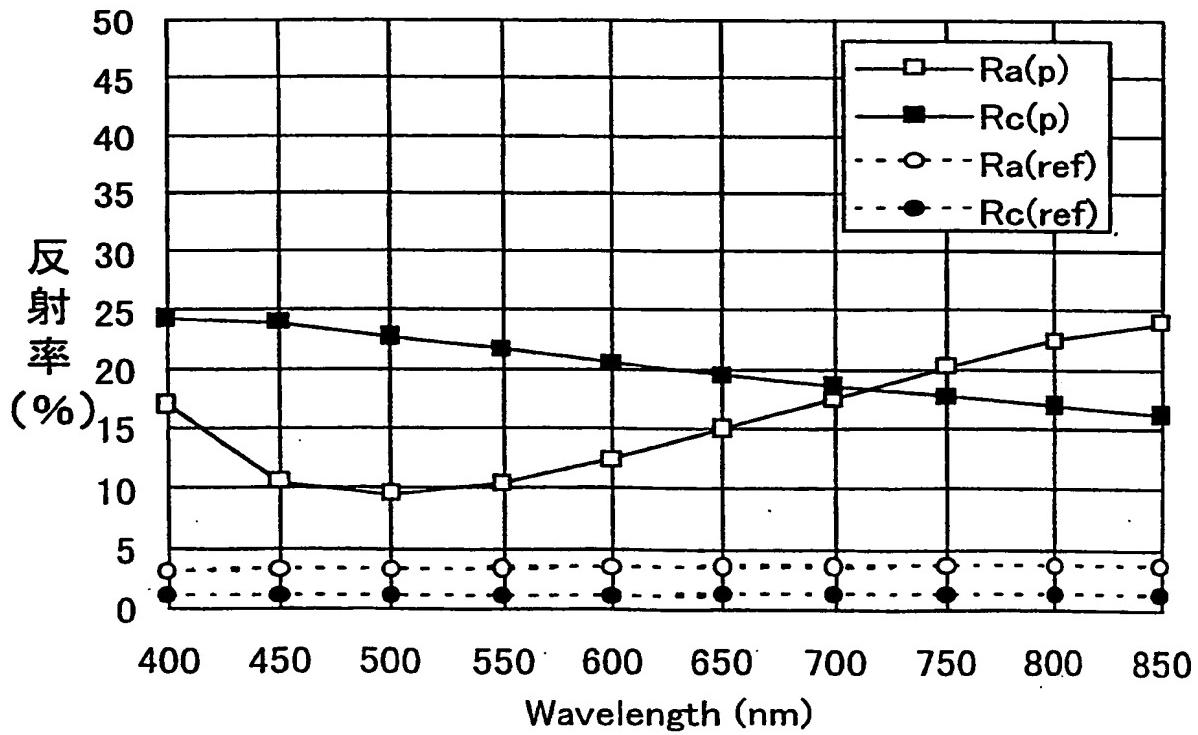


FIG. 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/03424

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ B41M5/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ B41M5/26Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1998 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, Y	JP, 3-42276, A (Toray Industries, Inc.), 22 February, 1991 (22. 02. 91) (Family: none)	1, 6, 7, 18, 19, 32
X, Y	JP, 63-142542, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 14 June, 1988 (14. 06. 88) (Family: none)	1, 6, 7, 18, 19, 32
X, Y	JP, 2-62736, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 2 March, 1990 (02. 03. 90) (Family: none)	1, 6, 7, 18, 19, 32
X, Y	JP, 2-139283, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 29 May, 1990 (29. 05. 90) & US, 5294523, A	1, 6, 7, 18, 19, 32
X, Y	JP, 2-258291, A (Toray Industries, Inc.), 19 October, 1990 (19. 10. 90) & EP, 373955, A & US, 5063097, A	1, 4, 5, 6, 7, 18, 19, 32

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&"	document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search
26 October, 1998 (26. 10. 98)Date of mailing of the international search report
10 November, 1998 (10. 11. 98)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/03424

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, Y	JP, 5-16528, A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 26 January, 1993 (26. 01. 93) & US, 5254382, A	1, 6, 7, 18, 19, 32
X, Y	JP, 3-7379, A (Fuji Electric Co., Ltd.), 14 January, 1991 (14. 01. 91) (Family: none)	1, 5, 7, 19, 32
X, Y	JP, 3-231891, A (Fuji Electric Co., Ltd.), 15 October, 1991 (15. 10. 91) (Family: none)	1, 7, 19, 32
X, Y	JP, 4-69282, A (NEC Corp.), 4 March, 1992 (04. 03. 92) (Family: none)	1, 7, 19, 32
X, Y	JP, 6-115251, A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 26 April, 1994 (26. 04. 94) (Family: none)	1, 6, 7, 18, 19, 23, 25, 26, 32
X, Y	JP, 6-127135, A (Toray Industries, Inc.), 10 May, 1994 (10. 05. 94) (Family: none)	1, 5, 6, 7, 18, 19, 23, 25, 26, 32
X, Y	JP, 6-191160, A (Toray Industries, Inc.), 12 July, 1994 (12. 07. 94) & EP, 594277, A1 & US, 5362538, A	1, 5, 6, 7, 18, 19, 23, 24, 25, 26, 32
X, Y	JP, 6-191161, A (Toray Industries, Inc.), 12 July, 1994 (12. 07. 94) & EP, 594277, A1 & US, 5362538, A	1, 5, 6, 7, 18, 19, 23, 24, 25, 26, 32
X, Y	JP, 8-282106, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 29 October, 1996 (29. 10. 96) (Family: none)	1, 4, 5, 6, 7, 18, 19, 23, 25, 26, 32
X, Y	JP, 8-85261, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 2 April, 1996 (02. 04. 96) (Family: none)	1, 6, 7, 18, 19, 23, 24, 25, 26, 32
X, Y	JP, 9-120536, A (Toray Industries, Inc.), 6 May, 1997 (06. 05. 97) & EP, 737967, A2	1, 6, 7, 18, 19, 23, 24, 25, 26, 32
X, Y	JP, 5-342632, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 24 December, 1993 (24. 12. 93) (Family: none)	1, 6, 7, 9, 10, 18, 19, 21, 22, 33
X, Y	JP, 5-58046, A (Nippondenso Co., Ltd.), 9 March, 1993 (09. 03. 93) (Family: none)	1, 7, 21, 26
X, Y	JP, 7-223372, A (Hitachi, Ltd.), 22 August, 1995 (22. 08. 95) (Family: none)	1, 2, 6, 7, 9, 10, 18, 19, 21, 22, 24, 26, 32
X, Y	JP, 7-262609, A (Toshiba Corp.), 13 October, 1995 (13. 10. 95) (Family: none)	1, 6, 7, 9, 18, 19, 23, 25, 26

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/03424

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 64-78444, A (Nippon Telegraph & Telephone Corp.), 23 March, 1989 (23. 03. 89) (Family: none)	33
Y		7, 19
X	JP, 63-251290, A (Hitachi, Ltd.), 18 October, 1988 (18. 10. 88) & EP, 286406, A & US, 5187052, A	33, 34
Y		7, 19
P, X	JP, 9-248965, A (Tosoh Corp.), 22 September, 1997 (22. 09. 97) (Family: none)	1, 6, 7, 9, 18, 19, 21, 23, 24, 25, 26
P, X	JP, 10-35106, A (Victor Co. of Japan, Ltd.), 10 February, 1998 (10. 02. 98) (Family: none)	1, 6, 7, 18, 19, 23, 24, 25, 26
Y	JP, 1-171133, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 6 July, 1989 (06. 07. 89) & EP, 294932, A & US, 5221588, A	1, 32
Y	JP, 1-211249, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 24 August, 1989 (24. 08. 89) (Family: none)	1, 4, 5, 32
Y	JP, 3-142731, A (Dowa Mining Co., Ltd.), 18 June, 1991 (18. 06. 91) (Family: none)	1, 32

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
Int. Cl. B41M5/26

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
Int. Cl. B41M5/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1998年
日本国公開実用新案公報 1971-1998年
日本国登録実用新案公報 1994-1998年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X, Y	JP, 3-42276, A (東レ株式会社), 22.2月.1991 (22.02.91) (ファミリーなし)	1, 6, 7, 18, 19, 32
X, Y	JP, 63-142542, A (松下電器株式会社), 14.6月. 1988 (14.06.88) (ファミリーなし)	1, 6, 7, 18, 19, 32
X, Y	JP, 2-62736, A (松下電器株式会社), 2.3月.19 90 (02.03.90) (ファミリーなし)	1, 6, 7, 18, 19, 32
X, Y	JP, 2-139283, A (松下電器株式会社), 29.5月. 1990 (29.05.90) &US, 5294523, A	1, 6, 7, 18, 19, 32

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
26. 10. 98

国際調査報告の発送日

10.11.98

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）
藤井 熱

2H 9121

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C(続き) .	関連すると認められる文献	関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
X, Y	JP, 2-258291, A (東レ株式会社), 19. 10月. 1990 (19. 10. 90) &EP, 373955, A&US, 5063097, A	1, 4, 5, 6, 7, 18, 19, 32
X, Y	JP, 5-16528, A (富士ゼロックス株式会社), 26. 1月. 1993 (26. 01. 93) &US, 5254382, A	1, 6, 7, 18, 19, 32
X, Y	JP, 3-7379, A (富士電機株式会社), 14. 1月. 19 91 (14. 01. 91) (ファミリーなし)	1, 5, 7, 19, 32
X, Y	JP, 3-231891, A (富士電機株式会社), 15. 10月. 1991 (15. 10. 91) (ファミリーなし)	1, 7, 19, 32
X, Y	JP, 4-69282, A (日本電気株式会社), 4. 3月. 19 92 (04. 03. 92) (ファミリーなし)	1, 7, 19, 32
X, Y	JP, 6-115251, A (富士ゼロックス株式会社), 26. 4月. 1994 (26. 04. 94) (ファミリーなし)	1, 6, 7, 18, 19, 23, 25, 26, 32
X, Y	JP, 6-127135, A (東レ株式会社), 10. 5月. 19 94 (10. 05. 94) (ファミリーなし)	1, 5, 6, 7, 18, 19, 23, 25, 26, 32
X, Y	JP, 6-191160, A (東レ株式会社), 12. 7月. 19 94 (12. 07. 94) &EP, 594277, A1&US, 5 362538, A	1, 5, 6, 7, 18, 19, 23, 24, 25, 26, 32
X, Y	JP, 6-191161, A (東レ株式会社), 12. 7月. 19 94 (12. 07. 94) &EP, 594277, A1&US, 5 362538, A	1, 5, 6, 7, 18, 19, 23, 24, 25, 26, 32
X, Y	JP, 8-282106, A (松下電器株式会社), 29. 10月. 1996 (29. 10. 96) (ファミリーなし)	1, 4, 5, 6, 7, 18, 19, 23, 25, 26, 32
X, Y	JP, 8-85261, A (旭化成工業株式会社), 2. 4月. 1996 (02. 04. 96) (ファミリーなし)	1, 6, 7, 18, 19, 23, 24, 25, 26, 32
X, Y	JP, 9-120536, A (東レ株式会社), 6. 5月. 1997 (06. 05. 97) &EP, 737967, A2	1, 6, 7, 18, 19, 23, 24, 25, 26, 32
X, Y	JP, 5-342632, A (松下電器株式会社), 24. 12月. 1993 (24. 12. 93) (ファミリーなし)	1, 6, 7, 9, 10, 18, 19, 21, 22, 33
X, Y	JP, 5-58046, A (日本電装株式会社), 9. 3月. 19 93 (09. 03. 93) (ファミリーなし)	1, 7, 21, 26
X, Y	JP, 7-223372, A (株式会社日立製作所), 22. 8月. 1995 (22. 08. 95) (ファミリーなし)	1, 2, 6, 7, 9, 10, 18, 19, 21, 22, 24, 26, 32
X, Y	JP, 7-262609, A (株式会社東芝), 13. 10月. 1995 (13. 10. 95) (ファミリーなし)	1, 6, 7, 9, 18, 19, 23, 25, 26
X, Y	JP, 64-78444, A (日本電信電話株式会社), 23. 3月. 1989 (23. 03. 89) (ファミリーなし)	33 7, 19
X	JP, 63-251290, A (株式会社日立製作所), 18.	33, 34

C(続き) . 関連すると認められる文献		関連する請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	10月. 1988 (18. 10. 88) &EP, 286406, A &US, 5187052, A	7, 19
P, X	JP, 9-248965, A (東ソー株式会社), 22. 9月. 1997 (22. 09. 97) (ファミリーなし)	1, 6, 7, 9, 18, 19, 21, 23, 24, 25, 26
P, X	JP, 10-35106, A (日本ピクター株式会社), 10. 2月. 1998 (10. 02. 98) (ファミリーなし)	1, 6, 7, 18, 19, 23, 24, 25, 26
Y	JP, 1-171133, A (旭化成工業株式会社), 6. 7月. 1989 (06. 07. 89) &EP, 294932, A&US, 5221588, A	1, 32
Y	JP, 1-211249, A 旭化成工業株式会社), 24. 8月. 1989 (24. 08. 89) (ファミリーなし)	1, 4, 5, 32
Y	JP, 3-142731, A (同和鉱業株式会社), 18. 6月. 1991 (18. 06. 91) (ファミリーなし)	1, 32